Anreicherung der Siliziumisotope ^{29}Si und ^{30}Si durch Destillation von Methylsilan und durch Thermodiffusion in Methylsilan

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Renke Brunken

aus

Schweinebrück (Oldb.)

Institut für physikalische Chemie der Universität
Göttingen 1965

Anreicherung der Siliziumisotope ^{29}Si und ^{30}Si durch Destillation von Methylsilan und durch Thermodiffusion in Methylsilan

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Renke Brunken

aus

Schweinebrück (Oldb.)

Institut für physikalische Chemie der Universität
Göttingen 1965

D 7

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Referent Prof. Dr. W. Jost

Korreferent Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung 25. Februar 1965

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für stete Förderung.

Außerdem danke ich allen Kollegen, die diese Arbeit durch wertvolle Ratschläge und Diskussionen unterstützten, insbesondere Herrn Dr. W. Köhler und Herrn Dipl.-Phys. P. Heinke.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0024

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
2	Substanzen, Reinheitskontrolle und Analysenverfahren	3
	2.1 Herkunft, Reinigung und Reinheitskontrolle	3
	2.2 Apparatur zur Reinheitskontrolle durch thermische Analyse bei tiefen Temperaturen	4
	2.21 Aufbau	7
	2.22 Heizung	8
	2.23 Temperaturmessung	13
	2.24 Messungen	17
	2.3 Analysenverfahren	21
	2.31 Gaswaage	21
	2.32 Massenspektrometer	24
	2.321 Fluorierung	25
3	Destillation	28
	3.1 Aufbau der Testkolonne	28
	3.11 Trennsäule	30
	3.12 Blase	30
	3.13 Kopf	31
	3.14 Thermische Isolierung	32
	3.15 Abnahmesystem	32
	3.2 Aufbau einer großen Trennanlage	35
	3.21 Trennsäule	36
	3.22 Kopf	38
	3.23 Vorratsbehälter	40
	3.24 Blase	40
	3.25 Thermische Isolierung	41
	3.26 Abnahmesystem	43
	3.27 Sicherheitsvorrichtungen	45

3.3 Ergebnisse 46
3.31 Gleichzeitige Bestimmung von Trennfaktor und Bodenzahl 46
3.32 Berechnung kontinuierlich arbeitender Anlagen 53
3.321 Einstufige Anlage 53
3.322 Mehrstufige Kaskade 57
3.33 RAYLEIGH-Destillation 59

4 Thermodiffusion 75
4.1 Aufbau des Trennrohres 75
4.2 Messungen 78
4.3 Berechnung einer großen Trennrohranlage 85
4.31 Bestimmung der optimalen Spaltweite 86
4.32 Bestimmung der optimalen Betriebsweise 88
4.321 Einstufige Anlage 88
4.322 Mehrstufige Kaskade 91

5 Zusammenfassung 94

6 Abkürzungen und Formelzeichen 96

7 Literaturverzeichnis 98

1 Einleitung

Für Untersuchungen mit markierten Elementen kann man entweder radioaktive Isotope oder ein Gemisch stabiler Isotope mit einer Zusammensetzung, die von der natürlichen abweicht, verwenden.

Im Falle des Siliziums ist man häufig auf die zweite Möglichkeit angewiesen, da die zugänglichen radioaktiven Isotope wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten nicht in allen Fällen geeignet sind. In Tabelle 1 sind die Isotope des Siliziums zusammengestellt.

Massenzahl	natürl. Häufigk.	Halbw.-zeit	Strahlungsart und Energie	Erzeugung	Lit.
26	----	2,1s	β^+, 3,5MeV	$^{24}Mg(^3He,n)$	[3]
27	----	4,9s	β^+, 3,5MeV	$^{28}Si(\gamma,n)$	
				$^{27}Al(p,n)$	
				$^{24}Mg(\alpha,n)$	[1]
28	92,28%	----	----	----	[1]
29	4,67%	----	----	----	[1]
30	3,05%	----	----	----	[1]
31	----	2,6h	β^-, 1,5MeV	$^{30}Si(n,\gamma)$	
				$^{30}Si(d,p)$	
				$^{31}P(n,p)$	
				$^{34}S(n,\alpha)$	
				S(n,Spall)	[1]
32	----	710a	β^-, 0,1MeV	$^{37}Cl(p,\alpha 2p)$	[2]

Tab. 1 Isotope des Siliziums

Man sieht, daß die leichten Isotope ^{26}Si und ^{27}Si wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten von nur wenigen Stunden auf keinen Fall brauchbar sind. Das Isotop ^{32}Si mit der großen Halbwertszeit von 710 Jahren wäre gut zu gebrauchen, es ist aber schwierig und nur in geringen Mengen zugänglich [2].

Eine für manche Zwecke noch brauchbare Halbwertszeit von 2,6 Stunden hat das Isotop ^{31}Si. Für lange dauernde Untersuchungen ist es allerdings auch nicht mehr zu verwenden. Außerdem ist die Messung mit stabilen Isotopen manchmal prinzipiell vorteilhaft, da keine Strahlungsschäden auftreten können.

Die Trennung der natürlich vorkommenden Isotope ^{28}Si, ^{29}Si und ^{30}Si erfolgt seit 1946 in den großen massenspektroskopischen Trennanlagen, den "calutrons", im Oak Ridge National Laboratory [4]. Hochangereicherte Proben sind dort käuflich zu erwerben, allerdings zu hohen Preisen und nur in geringen Mengen.

Versuche zur Anreicherung der schweren Siliziumisotope mit anderen Trennverfahren sind seit mehreren Jahren im Gange. ORLOV und ZHAVORONKOV [5] untersuchten 1956 die Isotopentrennung bei der Destillation von Siliziumtetrachlorid. DEVYATIKH, BORISOV und PAVLOV [6] führten 1961 Destillationsversuche mit Monosilan aus. 1963 veröffentlichten DEVYATIKH und BORISOV [7] Versuche über Thermodiffusion in Monosilan.

Die Trennfaktoren bei diesen Verfahren sind klein. Es ist aber denkbar, daß sich mit anderen Siliziumverbindungen bessere Ergebnisse erzielen lassen. Es kommen in erster Linie Siliziumtetrafluorid und Methylsilan in Frage. Der Tripelpunkt von Siliziumtetrafluorid liegt bei -90,3°C und 1320 Torr [8]. Destillationsversuche müßten also bei Überdruck ausgeführt werden. Besser geeignet ist Methylsilan. Der Siedepunkt (-57,5°C) [8] liegt in einem Temperaturbereich, der mit einfachen Kältemaschinen gut zugänglich ist. Die Substanz ist zwar leicht brennbar, aber nicht selbstentzündlich wie Monosilan.

Es wurden daher Versuche über die Trennung der Siliziumisotope bei der Destillation von Methylsilan und bei der Thermodiffusion in Methylsilan ausgeführt. Der Aufbau der dazu notwendigen Apparaturen und die Ergebnisse der Untersuchungen werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

2 Substanzen, Reinheitskontrolle und Analysenverfahren

2.1 Herkunft, Reinigung und Reinheitskontrolle

Das verwendete Methylsilan wurde von der Fa. Kali-Chemie A.G., Hannover, geliefert[+]. Es wurde in normalen Stahlflaschen für Wasserstoff unter dem eigenen Dampfdruck transportiert und aufbewahrt. Nach Angaben der Lieferfirma enthält die Substanz etwa 0,3 Volumprozent Verunreinigungen, vorwiegend andere Alkylsilane. Außerdem enthalten die Flaschen noch etwas Wasserstoff, der bei der Herstellung als Schutzgas verwendet wird.

Für die Isotopenanreicherung mußte das Methylsilan noch nachgereinigt werden. Dazu wurde es in der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Destillationskolonne bei einem Rückflußverhältnis von 1:10 vordestilliert. Je 10 Prozent der eingesetzten Menge wurden als Vorlauf und als Rückstand verworfen. Die Mittelfraktion wurde zu den weiteren Untersuchungen verwendet. Die Reinheit wurde gaschromatographisch und kryoskopisch geprüft. Die Messungen am Gaschromatographen konnten allerdings nicht quantitativ ausgewertet werden, da keine Eichspektren vorlagen. Zwei Verunreinigungen ließen sich in Spuren nachweisen. (Perkin-Elmer Fraktometer, Kieselgelsäule, 50°C, Helium als Trägergas.)

Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an Verunreinigungen wurde die thermische Analyse herangezogen. Diese hat den Vorteil, daß sie unter bestimmten Voraussetzungen die Summe aller Verunreinigungen zu bestimmen gestattet, ohne daß die Art der Verunreinigungen bekannt ist. Die verwendete Apparatur, die insbesondere im Hinblick auf ihre Verwendung bei tiefen Temperaturen (Schmelzpunkt des Methylsilan

---

[+] Den Herren Dr. Holst, Dr. Jenkner und Dr. Massonne von der Fa. Kali-Chemie A.G. sei an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen gedankt.

- 156,8°C [8]) konstruiert wurde, ist in Abschnitt 2.2 beschrieben. Nach den Messungen mit dieser Apparatur war der Molenbruch der Verunreinigungen in dem verwendeten Methylsilan $x = 0{,}8 \cdot 10^{-3}$. Die Schmelzwärme, deren Kenntnis zur Auswertung der Schmelzkurve notwendig ist, wurde aus der Schmelzkurve selbst ermittelt (s. 2.24), da in der Literatur keine Angaben zu finden waren. Es ist ΔH_f = 4,2 kJ/Mol (1,0 kcal/Mol) $\pm$ 20%.

2.2 Apparatur zur Reinheitskontrolle durch thermische Analyse bei tiefen Temperaturen

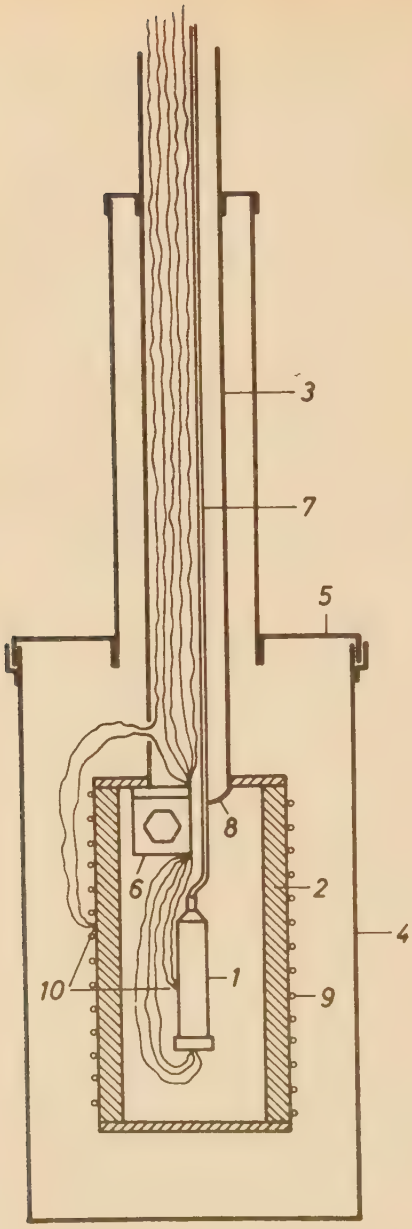
Zur Reinheitskontrolle durch thermische Analyse muß man die Schmelzkurve, d.h. die Temperatur des Phasengleichgewichtes fest - flüssig in Abhängigkeit vom Bruchteil der geschmolzenen Substanz, kennen. Schmelzkurven kann man in einem geeigneten adiabatischen Kalorimeter bestimmen. Diese Methode erfordert einen ziemlich großen Aufwand. Einfacher ist es, der erstarrten Probe kontinuierlich Energie zuzuführen und dabei kontinuierlich die Temperatur zu messen. Bei dieser dynamischen Methode muß man natürlich die Energie so langsam zuführen, daß das System im Gleichgewicht bleibt. Wegen der kleinen Diffusionskoeffizienten in kondensierten Phasen kann die Einstellzeit für das Gleichgewicht viele Stunden betragen. Zur Beschleunigung ist es daher ratsam, entweder zu rühren oder nur geringe Probenmengen, die zu einem dünnen Film ausgebreitet sind, zu verwenden. Durch beide Maßnahmen kann man die Schmelzzeit auf etwa eine Stunde verkürzen.

Für die vorliegende Untersuchung kam wegen der kleinen erforderlichen Probenmengen nur die Filmmethode in Frage, die von SMIT zu hoher Vollkommenheit entwickelt worden ist [9, 10, 11]. Die Probe wird zu einem dünnen Film auf der Oberfläche eines Thermometers ausgebreitet und mit konstanter Wärmezufuhr langsam aufgeheizt und geschmolzen. Aus der

ermittelten Temperatur-Zeit-Kurve läßt sich der Gehalt der Verunreinigungen nach üblichen Methoden bestimmen [10, 12,13,14,15,16,17,18].

Mit der von SMIT [10,11] entwickelten Apparatur sind allerdings so tiefe Temperaturen, wie sie bei Messungen an Methylsilan auftreten (Schmelzpunkt -156,8°C [8]), nicht zugänglich, da durch ein verhältnismäßig dickes Halsrohr, an dem das Probengefäß hängt, ein zu großer Wärmestrom aus der Umgebung in die kalte Probe fließt. Die Aufschmelzzeit wird zu kurz. Eine einfache Apparatur für Temperaturen bis -180°C beschreibt GUNN [19]. Die Probe wird allerdings nicht mit konstanter Leistung geschmolzen; die Auswertung ist daher komplizierter. GUNN verwendet ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement zur Temperaturmessung. Die Meßgenauigkeit ist geringer als mit einem passend dimensionierten Widerstandsthermometer [11].

Es wurde daher eine neue Apparatur konstruiert [20], die sich im wesentlichen an die Anordnung von SMIT [10,11] anlehnt. Beim Aufbau wurde besonderer Wert auf gute Abschirmung des Probengefäßes gegen Wärmezufuhr aus der Umgebung gelegt (s. 2.22). Außerdem ist es für Messungen an Methylsilan (Siedepunkt bei Atmosphärendruck -57,5°C [8]) erforderlich, daß die Probe gasförmig eingefüllt werden kann. Daneben sollte die Apparatur aber auch für Substanzen verwendbar sein, die bei Raumtemperatur flüssig sind, da viele organische Lösungsmittel niedrige Schmelzpunkte haben und im Institut bisher keine Möglichkeit bestand, ihre Reinheit durch thermische Analyse zu prüfen (s. 2.21 und 2.24). Wegen der langen Meßzeit von mehreren Stunden war es erwünscht, daß die Apparatur weitgehend selbsttätig arbeitete. Das wurde durch eine Temperaturregistrierung mit einem Tintenschreiber (2.23) und durch eine automatische Regelung der Energiezufuhr zur Probe erreicht.



1 Probengefäß
2 heizbarer Messingblock
3 Halsrohr
4 Messingbüchse
5 Deckel
6 Teflon-isolierte Kupferplättchen
7 Einfüllkapillare
8 Kupferbügel zum Ankoppeln der Einfüllkapillare an den Block
9 Heizwicklung
10 Differential-Thermoelement

Abb.1 Apparatur zur Reinheitskontrolle durch thermische Analyse.

2.21 Aufbau

Einen Schnitt durch die Apparatur zeigt Abb. 1. Das Probengefäß (1) von etwa 7 mm Durchmesser befindet sich in der zentralen Bohrung (30 mm Durchmesser) eines Messingblocks (2) von 40 mm Durchmesser. Der Block ist an einem Rohr (3) aus Neusilber in der Messingbüchse (4) aufgehängt. Die Büchse ist mit WOODschem Metall am Deckel (5) angelötet. Sie kann zum Auswechseln der Probengefäße leicht abgenommen werden. Die ganze Anordnung wird zur Messung in ein geeignetes Kältebad gehängt. Durch das Rohr (3) kann die Büchse evakuiert werden.

Die Probengefäße (Abb. 2) sind aus Kupfer; sie wurden galvanisch mit einer 5μ starken Goldauflage versehen. Es wurden

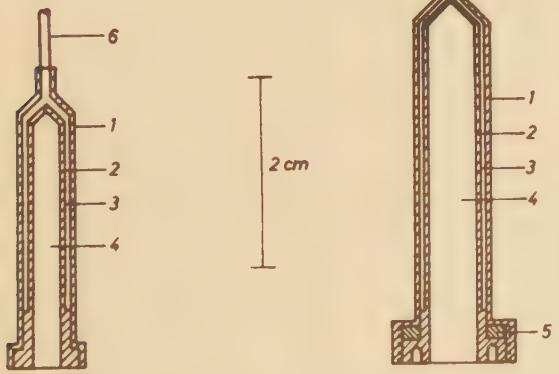


Abb.2a Abb.2b

Abb.2a Probengefäß für Gase und leichtflüchtige Flüssigkeiten. 1 äußerer Kupferzylinder, 2 innerer Kupferzylinder, 3 Ringspalt zur Aufnahme der Substanz, Spaltweite 0,5 mm, 4 Bohrung für einen Platin-Meßwiderstand, 6 Einfüllkapillare.

Abb.2b Probengefäß für schwerflüchtige Flüssigkeiten. 1 - 4 s. Abb.2a, 5 Golddichtung.

zwei verschiedene Typen entwickelt. Bei beiden Typen wird die Substanz in dem ringförmigen Zwischenraum zwischen zwei konzentrischen Zylindern (1) und (2) zu einem Film von 0,5 mm Dicke ausgebreitet. Die Wandstärke der Gefäße beträgt nur 0,3 mm, damit die Leerkapazität nicht zu groß wird. Die zentrale Bohrung (4) nimmt einen Platin-Meßwiderstand zur Temperaturmessung auf. Gase und leichtflüchtige Flüssigkeiten werden in einem Gefäß nach Abb.2a untersucht. Durch die Neusilberkapillare (6) von 2 mm Durchmesser, an der das Probengefäß innerhalb des Messingblockes aufgehängt ist, wird die Probe aus einer Abfüllapparatur in das eingebaute verlötete Gefäß destilliert. In der Abfüllapparatur werden stopfbuchsenlose BODENSTEIN-Ventile mit Tombak-Federbälgen verwendet. So wird vermieden, daß die Probe mit gefetteten Hähnen in Berührung kommt. Substanzen mit geringerem Dampfdruck bei Zimmertemperatur lassen sich nur schlecht durch die enge Kapillare eindestillieren, da sie schon in der Kapillare kondensieren und dann nur schlecht in das Probengefäß ablaufen. Hierzu wird ein Gefäß nach Abb.2b verwendet. Die Probe wird außerhalb der Apparatur, gegebenenfalls in einem Handschuhkasten in einer Schutzgasatmosphäre, in das Gefäß eingefüllt. Das Gefäß wird mit einer Golddichtung (5) verschraubt und in die Apparatur eingehängt. Das Verfahren ist etwas zeitraubender, da zu jeder Messung die Apparatur geöffnet und wieder verlötet werden muß.

2.22 Heizung

Zur Aufnahme der Schmelzkurve muß die Probe so aufgeheizt werden, daß aus der aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurve eine Temperatur-Enthalpie-Kurve gewonnen werden kann. Das geschieht am einfachsten, indem man einen zeitlich konstanten Wärmestrom in die Probe schickt. Dazu wird der die Probe umgebende Messingblock so geheizt, daß die Tempe-

raturdifferenz zwischen Block und Probe konstant bleibt. [9,10]. Nach dem NEWTONschen Abkühlungsgesetz fließt dann ein konstanter Wärmestrom vom Block zur Probe. Es muß natürlich vermieden werden, daß noch irgendwelche anderen unkontrollierten Wärmeströme in die Probe fließen, etwa über die Meßzuleitungen zum Probengefäß.

Die zum Aufheizen der Probe erforderliche Leistung ist sehr gering. Das kleinste Probengefäß hat einen Inhalt von 0,15 cm^3. Bei einer Schmelzzeit von einer Stunde beträgt die notwendige Leistung je nach Substanz etwa 1 bis 10 mW (0,24 bis $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ cal/s). Durch die Zuleitungen zum Probengefäß würde aber bereits ein wesentlich größerer Wärmestrom auftreten: Die Länge der Zuleitungen bis zu ihrem Durchtritt durch den Vakuummantel beträgt etwa 30 cm. Auf dieser Strecke würde bei der tiefsten Probentemperatur eine Temperaturdifferenz von etwa 200°C auftreten. Der dadurch entstehende Wärmefluß ergibt sich aus den Abmessungen und den Wärmeleitfähigkeiten der Zuleitungen. Die Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

		Maße [mm]	λ $[\frac{W}{cm \cdot grd}]$	$\dot{Q}$ [mW]
Meßwiderstand	3 Pt-Drähte	0,3	0,71	10
Thermoelement	2 Cu-Drähte	0,2	3,77	16
Einfüllkapillare	1 Neusilberkapillare	1x0,1	0,23	4,6

Tab.2 Wärmefluß durch die Zuleitungen zum Probengefäß ohne Kopplung an den Block (Wärmeleitfähigkeiten λ aus [22]).

Durch die Zuleitungen würde also ein Wärmefluß von insgesamt etwa 31 mW ($7{,}4 \cdot 10^{-3}$ cal/s) auftreten, der nach obiger Abschätzung wesentlich zu groß ist.

Diese Schwierigkeit wird in der bei Kalorimetern üblichen Weise umgangen, indem sämtliche Zuleitungen zum Probengefäß thermisch an den Messingblock angekoppelt werden. Die Einfüllkapillare wird einfach mit einem Kupferbügel an den Block gelötet. Die elektrischen Zuleitungen müssen natürlich trotz guter thermischer Kopplung elektrisch gut isoliert sein. Sie werden deswegen einzeln an 12x12 mm^2 große und 1 mm starke Kupferplättchen gelötet. Die Kupferplättchen werden durch 0,1 mm starke Teflonfolien voneinander isoliert und aufeinander gepreßt, (Abb.3), [21].

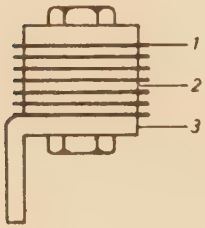


Abb.3 Thermische Kopplung der elektrischen Zuleitungen an den Block. 1 Teflonfolien, 0,1 mm, 2 Kupferplättchen, 1 mm, 3 Kupferbügel zum Anlöten an den Block.

Infolge der geringen Stärke und großen Fläche der Teflonfolien ist die thermische Kopplung zwischen Block und Zuleitungen so gut, daß der Wärmestrom, der von außen durch die Zuleitungen kommt, an den Block abgeleitet wird. Das zeigt folgende Abschätzung: Die verbleibende Temperaturdifferenz zwischen Zuleitungen und Block an der Koppelstelle wird durch das Verhältnis der Wärmeleitwerte der Teflonfolien und der Zuleitungen bestimmt. Die Folien haben einen Querschnitt von 1,1 cm^2 (Kantenlänge 12 mm abzüglich einer Bohrung von 5 mm) und eine Stärke von 0,1 mm. Die Wärmeleitfähigkeit von Teflon beträgt 0,17 bis 0,25 W/cm·grd (0,04 bis 0,06 cal/cm·s·grd) [22]. Mit dem ungünstigen niedrigen Wert wird der Wärmeleitwert einer einzelnen Folie

$$\frac{\dot{Q}}{\Delta T} = \frac{\lambda \cdot F}{l} = 0{,}18 \text{ W/grd}.$$

Für die mittleren Zuleitungen liegen drei Folien hintereinander, der maßgebliche Wärmeleitwert ist also 0,06 W/grd. Der Wärmeleitwert der Zuleitungen ist nach Tab.2 0,13 mW/grd. Das Verhältnis dieser beiden Leitwerte ist 1:460. Bei einer Blocktemperatur von -180°C beträgt die gesamte Temperaturdifferenz längs der Zuleitungen 200°C, die Differenz an der Folie beträgt also maximal 0,5°C. In Wirklichkeit wird die Differenz noch geringer sein, da die Verhältnisse für die äußeren Zuleitungen günstiger sind.

Zur Erzeugung eines zeitlich konstanten Wärmestroms zum Probengefäß läßt sich zwischen Messingblock (2) und Probengefäß (1) (s. Abb.1) eine konstante Temperaturdifferenz einregeln. Der Messingblock trägt eine Heizwicklung (9) aus Miniatur-Mantel-Heizleitern der Fa. Philips. Der Heizdraht dieser Heizleiter ist von einem keramisch isolierten Chromnickelstahl-Mantel umgeben, der äußere Durchmesser beträgt 1 mm. Einige Windungen des Heizleiters sind auf den Messingblock aufgelötet. Die thermische Kopplung zwischen Heizwicklung und Block ist daher so gut, daß mit einer einfachen Ein-Aus-Regelung eine ausgezeichnete Regelgenauigkeit erreicht wird.

Zur Regelung muß die Temperaturdifferenz zwischen Block und Probe gemessen werden und über ein Stellglied die Heizleistung beeinflussen. SMIT und KATEMAN [11] verwendeten dazu zwei Widerstandsthermometer, eines in der Probe und eines im Block. Das Thermometer in der Probe wird gleichzeitig zum Messen und zum Regeln verwendet. Diese Methode hat den Nachteil, daß nur intermittierend gemessen und geregelt werden kann. Außerdem können durch die notwendigen Umschalter Störungen auftreten. Bei dem hier verwendeten Probengefäß aus Kupfer ist der Temperaturausgleich im Gefäß so gut, daß es genügt, zur Regelung die Temperatur an der Außenseite des Gefäßes zu messen. Dort ist eine Lötstelle eines Kupfer-Konstantan-Thermoelementes

angebracht, die Gegenlötstelle befindet sich außen am Messingblock unmittelbar an der Heizwicklung, (10) in Abb.1. Zur Temperaturmessung ist im Zentrum des Gefäßes ein Platin-Meßwiderstand angebracht (s. 2.23). Messung und Regelung sind also völlig unabhängig voneinander.

Die Differenz der Thermospannungen an Block und Probe wird mit einem Lichtmarken-Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-6} V/mm gemessen. Die Lichtmarke wird mit zwei Fotowiderständen abgetastet. Über eine Kaltkathodenröhre und ein Relais wird so die Heizung des Messingblocks gesteuert [23], s. Abb.4 und Abb.5. Die beobachteten Schwankungen am Galvanometer betrugen etwa $\pm$ 1 mm, entsprechend $\pm$ 0,02°C. Die Schwankungen an der Innenseite des Blockes, deren Temperatur für den Wärmeübergang zur Probe maßgebend ist, dürften noch wesentlich geringer sein. Gemessene Aufheizkurven des leeren Probengefäßes zeigten jedenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abweichungen vom linearen Verlauf. Zur Aufnahme einer Schmelzkurve braucht man lediglich an den Fotowiderständen am Galvanometer die gewünschte Temperaturdifferenz einzustellen. Die Regelung sorgt dann dafür, daß die Probe mit konstanter Leistung geschmolzen wird.

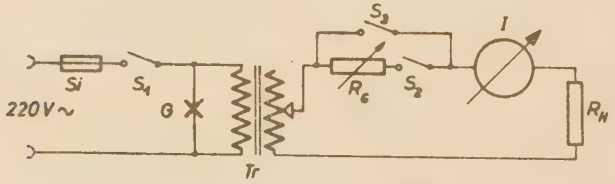
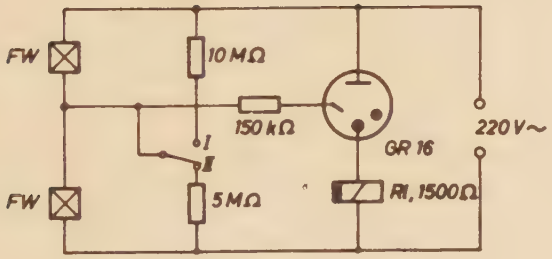


Abb.4 Heizkreis für den Messingblock.
S_1 Hauptschalter, Tr Regeltransformator 0 bis 20 V, R_G Regelwiderstand für Grundlast, S_2 Schalter für Grundlast, S_3 Relaiskontakt für die Regelung, I Amperemeter für den Heizstrom, R_H Heizwicklung.



FW: CdSe Fotowiderstände
dunkel: $10^6\Omega$ hell: 250 kΩ

I: Arbeitskontakt an RI
II: Ruhekontakt an RI

Abb.5 Fotozellenregler für die Regelung der Blockheizung.

2.23 Temperaturmessung

Die Temperatur der Probe wird mit einem Platin-Meßwiderstand in Verbindung mit einer fünfstelligen Präzisions-Meßbrücke (Fa. AEG) gemessen. Zur Registrierung des Temperaturverlaufs liegt im Galvanometerzweig der Brücke ein Kompensationsschreiber (Fa. Philips) mit einem Vollausschlag von 1 mV bei einer Skalenlänge von 25 cm.

Prinzipiell läßt sich durch einen hohen Brückenstrom eine hohe Empfindlichkeit erreichen. Infolge der Eigenerwärmung des Meßwiderstandes sind aber enge Grenzen für den Brückenstrom gegeben. Bei zu großem Brückenstrom stimmt erstens die Temperatur des Meßwiderstandes nicht mehr mit der der Probe überein, zweitens wird dann der Probe eine zu große

Leistung zugeführt, so daß sie zu schnell schmilzt. Der erste Effekt ist nicht sehr schädlich, da es nur auf Temperaturänderungen ankommt und man annehmen darf, daß bei konstanter elektrischer Leistung im Meßwiderstand die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Meßwiderstand konstant bleibt. Der zweite Effekt kann dagegen stören, da die erforderliche Leistung nach 2.22 nur etwa 1 bis 10 mW beträgt. Nicht mehr als 10% dieser Leistung sollten durch das Widerstandsthermometer zugeführt werden[11]. Es ist zu überlegen, bei welchen Bedingungen bei vorgegebener Thermometerleistung die Empfindlichkeit der Temperaturmessung am größten wird [20].

Abb. 6 zeigt das Schaltbild der verwendeten WHEATESTONE-Brücke. R_3 ist der Meßwiderstand, R_1 und R_2 sind die Verzweigungswiderstände, und R_3 ist der Kurbelwiderstand (5 Dekaden). R_p ist ein Potentiometer zur Einstellung des Brückenstromes. Damit Meßfehler wegen der Zuleitungswiderstände des Thermometers vermieden werden, wird in Dreileiteranordnung gemessen. Die Verzweigungswiderstände sind daher einander gleich, $R_1 = R_2$, außerdem ist der gesamte Brückenstrom I_b doppelt so groß wie der Thermometerstrom I_3. Am Schreiber liegt die Spannung $V = V_2 - V_1$. Da es sich um einen Kompensationsschreiber

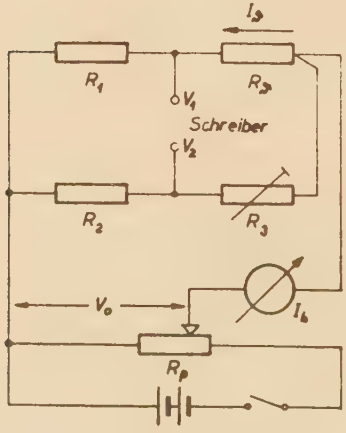


Abb.6 WHEATESTONE-Brücke. Erläuterungen im Text.

handelt, ist sein Eingangswiderstand unendlich groß. Bei einer Änderung dR_ϑ von R_ϑ infolge einer Temperaturänderung $d\vartheta$ ändert sich V_1, während V_2 konstant bleibt. Es ist daher

$$dV = -dV_1 = -d\left(\frac{V_0 \cdot R_1}{R_1 + R_\vartheta}\right) = \frac{V_0 \cdot R_1}{(R_1 + R_\vartheta)^2} \cdot dR_\vartheta = \frac{R_1 \cdot I_\vartheta}{R_1 + R_\vartheta} \cdot dR_\vartheta .$$

Es gilt

$$dR_\vartheta = R_0 \cdot \alpha \cdot d\vartheta ,$$

dabei ist R_0 der Widerstand des Thermometers bei 0°C und α der Temperaturkoeffizient. Also ist

$$\frac{dV}{d\vartheta} = R_0 \cdot \alpha \cdot I_\vartheta \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_\vartheta} .$$

Der maximale Thermometerstrom I_{max} ist durch die maximal zulässige Thermometerleistung $\dot{Q}$ gegeben,

$$\dot{Q} = R_\vartheta \cdot I_{max}^2 .$$

Daher ist

$$\frac{dV}{d\vartheta} = \alpha \cdot \sqrt{\frac{R_0 \cdot \dot{Q}}{1+\alpha\vartheta}} \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_0(1+\alpha\vartheta)} .$$

Dabei ist

$$R_\vartheta = R_0 \cdot (1+\alpha\vartheta), \quad (\vartheta = \text{Temperatur in °C})$$

gesetzt; die Annahme ist für diese Überlegungen ausreichend.

Der Ausdruck $dV/d\vartheta$ soll nun möglichst groß werden, vorgegeben sind dabei $\dot{Q}$, ϑ und α; R_0 und R_1 können variiert werden. Bei festgehaltenem R_1 gibt es ein Maximum an der Stelle

$$R_\vartheta = R_1 ; \quad \left(\frac{dV}{d\vartheta}\right)_{R_\vartheta = R_1} = \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{R_0 \cdot \dot{Q}}{1+\alpha\vartheta}} .$$

Dieser Fall entspricht der symmetrischen Brücke mit vier gleichen Widerständen. Wählt man dagegen stets $R_1 \gg R_\vartheta$, so wird

$$\left(\frac{dV}{d\vartheta}\right)_{R_1 \gg R_\vartheta} = \alpha \cdot \sqrt{\frac{R_0 \cdot \dot{Q}}{1+\alpha\vartheta}} .$$

$dV/d\vartheta$ wird also mit zunehmendem R_0 immer größer. Vor allem aber ist $dV/d\vartheta$ bei gleicher Thermometerleistung stets doppelt so groß wie bei symmetrischer Brücke.

Eine große Empfindlichkeit der Temperaturmessung wird also bei folgenden Bedingungen erreicht:

1) Der Widerstand R_0 des Thermometers bei 0°C soll möglichst groß sein.
2) Die Verzweigungswiderstände R_1 und R_2 sollen groß gegen R_ϑ sein.

Der Größe von R_0 sind natürlich fertigungstechnische Grenzen gesetzt. Handelsübliche Meßwiderstände aus Platin in Hartglaseinschmelzung haben einen Widerstand von 100 Ω bei 0°C, sie sind mit sehr geringen Abmessungen erhältlich: Durchmesser 2 mm, Länge 25 mm. Die erforderlichen Substanzmengen für die zu diesen Meßwiderständen konstruierten Probengefäße (Abb.2a) betragen nur 0,15 cm^3, die erreichte Empfindlichkeit der Temperaturregistrierung ist etwa 20 bis 25 cm/grd. Durch das Entgegenkommen der Fa. Degussa, Hanau, war es außerdem möglich, einen als Sonderanfertigung hergestellten Meßwiderstand von 500Ω bei 0°C mit 5 mm Durchmesser und 35 mm Länge zu verwenden. Die erforderliche Substanzmenge ist hierbei größer, etwa 0,6 cm^3 (Abb.2b), Dafür konnte aber eine Empfindlichkeit von 50 cm/grd erreicht werden, die bei sehr reinen Proben erwünscht ist. Sollte auch diese Empfindlichkeit noch nicht ausreichen, so kann entweder ein empfindlicherer Schreiber benutzt werden, oder es kann ohne automatische Registrierung mit einem Spiegelgalvanometer gearbeitet werden.

Zur Auswertung der Messungen ist die Aufnahme des Temperaturverlaufs vor und nach dem Schmelzen wichtig. Da die verfügbare Schreibbreite von 25 cm hierzu nicht ausreicht, muß nach Erreichen des Vollausschlages des Schreibers der Kurbelwiderstand der Brücke umgeschaltet werden. Zur Auswertung werden die einzelnen Abschnitte wieder zusammengefügt.

Die Empfindlichkeit der Registrierung kann prinzipiell mit der oben abgeleiteten Formel aus den Betriebsdaten berechnet werden. Besser ist es jedoch, sie während der Messung durch Verstimmen der Brücke um bekannte Werte am Kurbelwiderstand R_3 experimentell zu bestimmen. Bekanntlich hängt der Ausschlag des Nullinstrumentes bei einer WHEATESTONE-Brücke nicht linear von der Brückenverstimmung ab. Innerhalb des geringen Bereiches, der bei der Aufnahme einer Schmelzkurve überstrichen wird, kann dennoch mit hinreichender Genauigkeit eine lineare Anzeige angenommen werden: Die Empfindlichkeit E hängt gemäß

$$E = \frac{dV}{dT} = \frac{V_0 \cdot R_1}{(R_1 + R_3)^2}$$

außer von U_0 und R_1 auch von R_3 ab. Die relative Änderung von E ergibt sich durch Differenzieren zu

$$\frac{1}{E} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial R_3}\right)_{V_0, R_1} = -\frac{2}{R_1 + R_3} .$$

Mit dem meistens gewählten Wert R_1 = 1000 Ω und einem minimalen Wert von R_3 = 20 Ω beträgt die relative Änderung der Empfindlichkeit etwa $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$. Das Schmelzintervall einigermaßen reiner Substanzen umfaßt i.a. nicht mehr als etwa 2°C. Bei einem Widerstandsthermometer von 500 Ω bei 0°C entspricht das einer Änderung von 4 Ω ..Das bedeutet eine Empfindlichkeitsänderung von maximal 1 Prozent, die praktisch zu vernachlässigen ist.

2.24 Messungen

Zur Aufnahme einer Schmelzkurve wird folgendermaßen vorgegangen: Nach dem Einfüllen der Substanz (s. 2.21) wird der Vakuummantel mit einer Drehschieberpumpe evakuiert und anschließend mit Helium von etwa 1 Torr gefüllt. Die Apparatur wird in ein geeignetes Kältebad gehängt.

Infolge der Heliumfüllung werden Block und Probe rasch abgekühlt. Etwa ab 10°C oberhalb des Schmelzpunktes wird die Abkühlungsgeschwindigkeit soweit verringert, daß sie dem Betrage nach gleich der Geschwindigkeit ist, mit der die Probe nachher wieder geschmolzen werden soll. Das Erstarren dauert dann genau so lange wie das Schmelzen. Auf die Notwendigkeit einer solchen Vorbehandlung der Probe haben van WIJK und SMIT [16,17] und SMIT [13] hingewiesen. Sie ist besonders wichtig, wenn Verunreinigungen vorliegen, die mit der Hauptkomponente Mischkristalle bilden. Bei zu schnell abgekühlten Proben wird in solchen Fällen leicht eine zu hohe Reinheit vorgetäuscht. Das zeigen neben den systematischen Untersuchungen von van WIJK und SMIT [16,17] auch Messungen von BADLEY [18].

Zum langsamen Abkühlen der Probe wird der Mantel auf etwa 10^{-2} Torr evakuiert und am Heizungsregler (s. 2.22) eine geeignete Temperaturdifferenz mit umgekehrtem Vorzeichen wie beim Aufheizen eingestellt. Bei Substanzen, die zur Unterkühlung neigen, stößt dieses Verfahren auf Schwierigkeiten, da nach dem Aufheben einer starken Unterkühlung die Probe auf jeden Fall sehr schnell erstarrt. In solchen Fällen wird die Probe nach dem plötzlichen Erstarren vorsichtig bis kurz vor dem Verschwinden der letzten Kristalle aufgeschmolzen und dann mit der richtigen Geschwindigkeit langsam wieder abgekühlt. Da noch einige Kristallkeime vorhanden sind, tritt jetzt keine Unterkühlung mehr auf.

Wenn die Probe bis etwa 10°C unterhalb des Schmelzpunktes abgekühlt ist, kann mit dem Aufheizen begonnen werden. Am Heizungsregler wird die gewünschte Temperaturdifferenz eingestellt, so daß eine Aufheizgeschwindigkeit von etwa 10 bis 20°C/h erreicht wird; die Wärmezufuhr zur Probe wird dann vom Regler automatisch konstant gehalten. Der Temperaturverlauf in der Probe wird vom Temperaturschreiber

registriert. Es ist lediglich notwendig, nach Erreichen des Vollausschlages des Schreibers den Kurbelwiderstand der Brücke um einen passenden Betrag umzuschalten (s. 2.23). Der verwendete Schreiber hat einen Endschalter, der bei Erreichen des Vollausschlages einen Summer ertönen läßt, der den Beobachter aufmerksam macht. Während des Schmelzens wird gelegentlich der Nullpunkt des Schreibers kontrolliert. Außerdem wird durch Verstimmen der Brücke um bekannte Werte des Kurbelwiderstandes die Empfindlichkeit der Registrierung ermittelt (s. 2.23). Die aufgenommenen Kurven werden nach den üblichen Methoden ausgewertet [12, 13,14,15,16,17].

Zur Prüfung der Apparatur wurden einige Messungen mit künstlich verunreinigtem n-Heptan ausgeführt. Fünf Messungen mit jeweils neuer Füllung ergaben eine Verunreinigung der Ausgangssubstanz von $(1{,}1 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-3}$ im Molenbruch. Nach Zusatz von iso-Oktan (2,2,4-Trimethyl-Pentan), Molenbruch des Zusatzes $2{,}98\cdot 10^{-3}$, wurden wiederum fünf Messungen ausgeführt. Es ergab sich ein Molenbruch der Verunreinigungen von $(4{,}0 \pm 0{,}5)\cdot 10^{-3}$. Unter Berücksichtigung der Verunreinigungen in der Ausgangssubstanz ist die Übereinstimmung gut.

Die Schmelzkurven wurden dabei nach der einfachen WHITEschen Formel [14]

$$T = T_1^* - \frac{R \cdot T_1^{*2}}{\Delta H_f} \cdot \frac{x_2^*}{f}$$

ausgewertet. Es ist darin T_1^* die Schmelztemperatur der reinen Hauptkomponente, ΔH_f ihre molare Schmelzenthalpie, R die Gaskonstante, f der Bruchteil der Substanz, der in der flüssigen Phase enthalten ist, T die zugehörige Gleichgewichtstemperatur und x_2^* der Molenbruch der Verunreinigungen in der Probe. Die wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit der WHITEschen Formel ist, daß die Verunreinigungen keine Mischkristalle mit der Hauptkomponente

bilden. Die gemessenen Schmelzkurven des n-Heptan ließen sich alle durch Geraden im T-1/f-Diagramm darstellen. Es liegen demnach keine Anzeichen für eine Mischkristallbildung vor.+).

Die Apparatur wurde außerdem durch Vergleich mit einer im Institut vorhandenen Apparatur nach SMIT [10] geprüft. Dazu wurden in beiden Apparaturen Benzolproben gleicher Herkunft untersucht. Beide Messungen ergaben übereinstimmend einen Molenbruch der Verunreinigunegn von $0{,}2 \cdot 10^{-3}$.

Nachdem die Zuverlässigkeit der Apparatur auf diese Weise überprüft worden war, wurde sie neben ihrer ursprünglichen Aufgabe, der Reinheitskontrolle des zur Isotopenanreicherung benutzten Methylsilan, vielfach zu Routineuntersuchungen an den im Institut benötigten und hochgereinigten Substanzen eingesetzt. Es wurden bisher folgende Stoffe untersucht: Äthanol (T_f = -114,4°C), Trichloräthylen (T_f = -86,5°C), 1,2-Dichloräthan (T_f = -35,5°C), Methylcyclohexan (T_f = - 126,6°C), Aceton (T_f = -94,8°C), Anilin (T_f = -6,1°C). Für den größten Teil dieser Stoffe war wegen ihrer tiefen Schmelzpunkte vorher keine Reinheitskontrolle durch thermische Analyse ausführbar.

+)Wenn für die untersuchte Substanz die Schmelzwärme unbekannt ist, kann sie aus der Schmelzkurve abgeschätzt werden: Aus der Steigung der Aufheizkurve vor und nach dem Schmelzen (wenn nur eine Phase vorhanden ist) kann aus der bekannten Wärmekapazität des Probengefäßes und der Probe die Wärmezufuhr in der Zeiteinheit bestimmt werden. Aus der Schmelzdauer kann damit die Schmelzwärme mit einem Fehler von etwa 10 bis 20% ermittelt werden. Für die Auswertung von Schmelzkurven zur Reinheitsbestimmung ist diese Genauigkeit ausreichend, da der Molenbruch der Verunreinigungen nur mit dem gleichen relativen Fehler wie die Schmelzwärme behaftet ist.

2.3 Analysenverfahren

Die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der bei den Untersuchungen anfallenden Proben sollte möglichst rasch ausführbar sein, damit Störungen der Anlage sofort erkannt und evtl. durch Verändern der Betriebsbedingungen abgestellt werden können.

Eine Möglichkeit zur schnellen Bestimmung ist die Molmassebestimmung mit der Gasschwebewaage nach LEHRER und KUSS [24]. Die Messungen lassen sich verhältnismäßig rasch ausführen, bei kleinen Verschiebungen der Isotopenzusammensetzung reicht allerdings die Genauigkeit nicht mehr aus (s. 2.31). Es wurde deshalb für genauere Messungen die Konzentrationsbestimmung mit einem Massenspektrometer vorgezogen. Die Proben mußten dazu in Siliziumtetrafluorid umgewandelt werden, so daß der Zeitbedarf wesentlich größer war (s. 2.32).

2.31 Gaswaage

Für die Bestimmung der Gasdichte wurde eine Gasschwebewaage nach LEHRER und KUSS [24] verwendet. Nach einem Vorschlag von CLUSIUS [25] werden die Schwebedrucke des unbekannten Gases und eines Eichgases bei gleichem Ausschlag der Waage verglichen. Auf die bei dem Gerät vorgesehene elektromagnetische Kompensation wurde verzichtet. Als Vergleichsgas wurde entweder Methylsilan mit natürlicher Isotopenzusammensetzung verwendet, oder es wurden direkt zwei Proben vom oberen und vom unteren Ende der Trennanlage verglichen. Korrekturen infolge der Kompressibilität der Waagekugel und infolge nichtidealen Verhaltens der Gase [25] konnten so völlig vernachlässigt werden, es ist einfach

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} .$$

Dabei sind M_1 und M_2 die Molmassen der verglichenen Gase und p_1 und p_2 die entsprechenden Schwebedrucke. Der Fehler der Molmassebestimmung ist also durch den Fehler der Druckmessung gegeben,

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta p_1}{p_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_2}{p_2}\right)^2}.$$

Die Schwebedrucke wurden mit einem Quecksilbermanometer von 20 mm Innendurchmesser gemessen, Meniskenkorrekturen brauchten daher nicht angebracht zu werden. Die Meniskenhöhen wurden mit einem Präzisionskathetometer (Fa. Wild, Heerbrugg (Schweiz), Typ KM-226) gemessen. Der Fehler ist $\Delta p = \pm 0{,}02$ Torr. Bei einem Schwebedruck von etwa 260 Torr für Methylsilan ist dann der Fehler der Molmasse

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm 1 \cdot 10^{-4}, \qquad \Delta M = \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ g/Mol}.$$

Silizium besteht aus den drei Isotopen ^{28}Si, ^{29}Si und ^{30}Si, es handelt sich also um ein ternäres Gemisch. Konzentrationsmessungen an ternären Gemischen nur mit einer Molmassebestimmung sind nicht möglich, es muß i.a. irgendeine andere, unabhängige Größe gemessen werden. Im vorliegenden Fall besteht aber zwischen den zwei unabhängigen Molenbrüchen eine Beziehung, die zur Auswertung herangezogenewerden kann. Nach vorliegendem Material über Dampfdrucke anderer isotoper Verbindungen und auch nach den eigenen Messungen am Methylsilan mit dem Massenspektrometer ist der Trennfaktor α_3 zwischen den Isotopen ^{28}Si und ^{30}Si gleich dem Quadrat des Trennfaktors α_2 zwischen ^{28}Si und ^{29}Si. Da die gesamte Anreicherung in einer Kolonne durch $q = \alpha^n$, n = Zahl der theoretischen Böden, gegeben ist, gilt auch

$$q_3 = q_2^2.$$

Es ist

$$q_3 = \frac{x_3^o \cdot x_1^u}{x_3^u \cdot x_1^o}; \qquad q_2 = \frac{x_2^o \cdot x_1^u}{x_2^u \cdot x_1^o},$$

dabei ist x der Molenbruch, die Indices 1,2,3 bezeichnen die Isotope ^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si, die Indices o bezw. u oberes bezw. unteres Ende der Kolonne. Die natürliche Zusammensetzung des Siliziums ist

$$x_1 = 0{,}9228, \qquad x_2 = 0{,}0467, \qquad x_3 = 0{,}0305, \quad [1]$$

x_2 und x_3 sind also klein gegen x_1. Ist außerdem noch $|q_2 - 1| \ll 1$ und $|q_3 - 1| \ll 1$, so können die obigen Beziehungen vereinfacht werden zu

$$q_2 \approx \frac{x_2^o}{x_2^u} = 1 + \frac{\Delta x_2}{x_2^u} \; ; \qquad q_3 \approx \frac{x_3^o}{x_3^u} = 1 + \frac{\Delta x_3}{x_3^u} \; .$$

Die Molmasse einer Mischung ist

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^{n} M_i x_i \; .$$

Die Differenz der Molmassen zweier Mischungen ist also

$$\bar{M}^o - \bar{M}^u = \sum_{i=1}^{n} M_i \Delta x_i \; ,$$

speziell für ein ternäres Gemisch

$$\bar{M}^o - \bar{M}^u = (M_2 - M_1) \cdot \Delta x_2 + (M_3 - M_1) \cdot \Delta x_3 \; .$$

Für das vorliegende Isotopengemisch ist

$$M_2 - M_1 = 1 \text{ g/Mol}, \qquad M_3 - M_1 = 2 \text{ g/Mol},$$

daher

$$\bar{M}^o - \bar{M}^u = \Delta x_2 - 2 \cdot \Delta x_3 \; .$$

Außerdem ist

$$\Delta x_2 = x_2^u \cdot (q_2 - 1) \; ,$$

$$\Delta x_3 = x_3^u \cdot (q_3 - 1) = x_3^u \cdot (q_2^2 - 1) \approx 2 x_3^u \cdot (q_2 - 1).$$

Daher gilt

$$2 \cdot \frac{\Delta x_2}{x_2^u} = \frac{\Delta x_3}{x_3^u}$$

und

$$\bar{M}^o - \bar{M}^u = \left(1 + \frac{4 x_3^u}{x_2^u}\right) \cdot \Delta x_2 \; ,$$

$$\Delta x_2 = (\bar{M}^o - \bar{M}^u)\,\frac{x_2^u}{x_2^u + 4x_3^u}\,,$$

$$\Delta x_3 = (\bar{M}^o - \bar{M}^u)\,\frac{2x_3^u}{x_2^u + 4x_3^u}\,,$$

$$q_2 - 1 = \frac{\bar{M}^o - \bar{M}^u}{x_2^u + 4x_3^o}\,.$$

Aus der Differenz der Molmassen lassen sich also mit der Nebenbedingung $q_3 = q_2^2$ die Verschiebung der Konzentrationen und die Anreicherungsfaktoren bestimmen.

Mit dem oben angegebenen Fehler $\Delta M = \pm 5 \cdot 10^{-3}$ g/Mol für die Bestimmung der Molmasse läßt sich der Fehler der Konzentrationsverschiebung angeben: Mit $x_3^u \approx 3 \cdot 10^{-2}$ und $x_2^u \approx 4{,}7 \cdot 10^{-2}$ gilt

$$\Delta(\Delta x_2) = \pm 1{,}3 \cdot 10^{-3}, \quad \Delta(\Delta x_3) = \pm 1{,}8 \cdot 10^{-3}, \quad \Delta(q_2 - 1) = \pm 3 \cdot 10^{-3}$$

Bei kleinen Anreicherungen reicht also die Gaswaage zur Ermittlung der Trennfaktoren nicht mehr aus.

2.32 Massenspektrometer

Für die genaue Bestimmung kleiner Konzentrationsänderungen wurde ein Massenspektrometer (Fa. ATLAS Meß-und Analysentechnik GmbH, Typ CH4) verwendet[+]. Probemessungen mit Methylsilan ergaben, daß das Spektrum wegen der Vielzahl der sich teilweise überlagernden Ionen schlecht auszuwerten ist. Die Proben wurden deswegen zur Messung in SiF_4 übergeführt. SiF_4 eignet sich sehr gut zur Isotopenanalyse des Siliziums [5,6,26], da Fluor nur aus dem Isotop ^{19}F besteht. Komplikationen durch Überlagerung verschiedener Ionen treten daher nicht auf. Es wurden die Ionen-

[+] Die Messungen bei der ersten Versuchsreihe wurden im Zentrallaboratorium für Geochemie der Isotope, Göttingen, ausgeführt. Herrn Dr. H. NIELSEN sei für sein Entgegenkommen und seine Hilfe herzlich gedankt.

ströme der Ionen SiF_3^+ ausgewertet (Massenzahlen 85, 86, 87). Das verwendete Massenspektrometer war mit einem Doppelauffängersystem ausgerüstet. Mit Hilfe einer Kompensationseinrichtung konnte direkt das Verhältnis der Ionenströme eines der beiden seltenen Isotope (^{29}Si und ^{30}Si) zur Summe der beiden anderen bestimmt werden. Durch Probenvergleich war damit eine sehr genaue Messung der teilweise nur geringen Konzentrationsverschiebungen möglich.

2.321 Fluorierung

Die Proben wurden in mehreren Schritten in SiF_4 umgewandelt [6,27]. Zuerst wurde das Methylsilan zu SiO_2 verbrannt. SiO_2 wurde in wäßriger Flußsäure gelöst, dabei bildet sich SiF_6^{--}. Nach Zusatz von $BaCl_2$ fällt das schwerlösliche $BaSiF_6$ aus, das filtriert, gewaschen und getrocknet wird. In einer Edelstahlapparatur wird das $BaSiF_6$ im Vakuum bei 200°C entgast, bei weiterem Erhitzen auf 700°C zerfällt $BaSiF_6$ zu BaF_2 und SiF_4. Da z.T. nur sehr geringe Probenmengen zur Verfügung standen, mußten die Apparaturen klein gehalten werden. Außerdem mußte der Umsatz möglichst vollständig sein. Das war auch wegen eventueller Isotopieeffekte bei den Reaktionen angeraten, obgleich sich diese wegen der gleichen Behandlung aller Proben weitgehend kompensieren dürften.

Die Verbrennung des Methylsilan erfolgte in einer Apparatur nach Abb.7. Aus dem Probengefäß P wird die Probe zunächst in die vorher evakuierte Kühlfalle K (77°K) kondensiert. Über die Hähne 2 und 3 wird dann ein schwacher Stickstoffstrom durch das innere Rohr (1 mm Durchmesser) des Brenners B geleitet. Durch das äußere Rohr fließt ein schwacher Sauerstoffstrom. Über den Brenner ist ein Edelstahlrohr R von 5 mm Innendurchmesser und 20 cm Länge geschoben, das mit einem Bunsenbrenner auf schwache Rot-

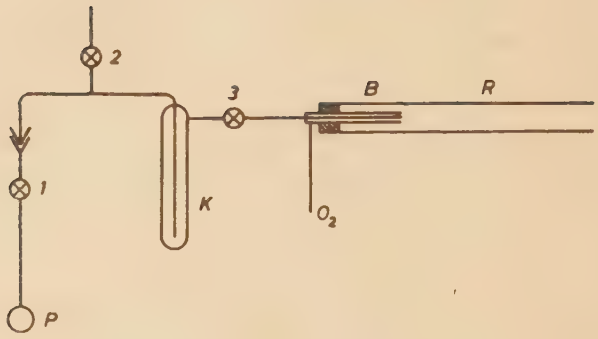


Abb.7 Apparatur zur Verbrennung von Methylsilan.
1 - 3 Hähne, P Probengefäß, K Kühlfalle, B Brenner,
R Edelstahlrohr, O_2 Anschluß für Sauerstoffstrom.

glut erhitzt wird. Nach Entfernen des Kühlbades verdampft das Methylsilan in K und wird vom Stickstoff in den Brenner gespült. Dort verbrennt es in der Sauerstoffatmosphäre zu SiO_2, H_2O und CO_2. Das SiO_2 schlägt sich am Edelstahlrohr feinverteilt nieder.

In wenig wäßriger Flußsäure löst sich das SiO_2 sehr leicht auf. Nach Zusatz einer Lösung von $BaCl_2$ (1Mol/l) fällt das gelöste Silizium in Form von $BaSiF_6$ aus. Der Niederschlag wird filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. In einem kleinen verschraubbaren Edelstahlgefäß mit Kupferdichtung wird der Niederschlag im Vakuum bei etwa 200°C entgast und getrocknet. Bei weiterem Erhitzen auf 700°C wird er zu BaF_2 und SiF_4 zersetzt. Das SiF_4 wird in kleinen Glasgefäßen mit Hahn und Schliff aufgefangen, aus denen es zur Analyse in das Massenspektrometer eingelassen wird. Nach Literaturangaben [5,28] und eigenen Erfahrungen wird Glas von trockenem SiF_4 bei Zimmertempe-

ratur nicht angegriffen. Auch nach längerer Aufbewahrung änderte sich die Isotopenzusammensetzung des Siliziums nicht. Es findet also kein langsamer Isotopenaustausch mit dem Glas statt. Ein schneller Austausch kann auch ausgeschlossen werden, da in diesem Falle bei der großen Menge an natürlichem Silizium im Glas alle Proben praktisch natürliche Zusammensetzung annehmen müßten.

Gegenüber der üblichen Darstellungsmethode von SiF_4 durch Einwirken von Flußspat und Schwefelsäure auf SiO_2 hat das beschriebene Verfahren trotz des etwas größeren Aufwandes im vorliegenden Fall einen großen Vorteil: Bei dem Verfahren mit CaF_2 und H_2SO_4 entweicht stets etwas HF. Spuren von HF stören aber bei der massenspektrometrischen Analyse, da sich HF leicht an SiF_4 anlagert und durch Bruchstücke mit verschiedener Zahl von H-Atomen wieder eine Überlagerung verschiedener Ionen im Spektrum auftritt, die die Auswertung erschwert. Die letzten Spuren von HF lassen sich aus SiF_4 zwar durch Überleiten über glühende Quarzwolle entfernen, dabei entsteht aber aus der Quarzwolle SiF_4, welches die Isotopenzusammensetzung der Probe verfälscht.

Die Untersuchung der nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Proben zeigte, daß es bei richtigem Arbeiten gelingt, das SiF_4 völlig frei von HF darzustellen. Die Methode war daher für die vorliegenden Untersuchungen vorzuziehen.

3 Destillation

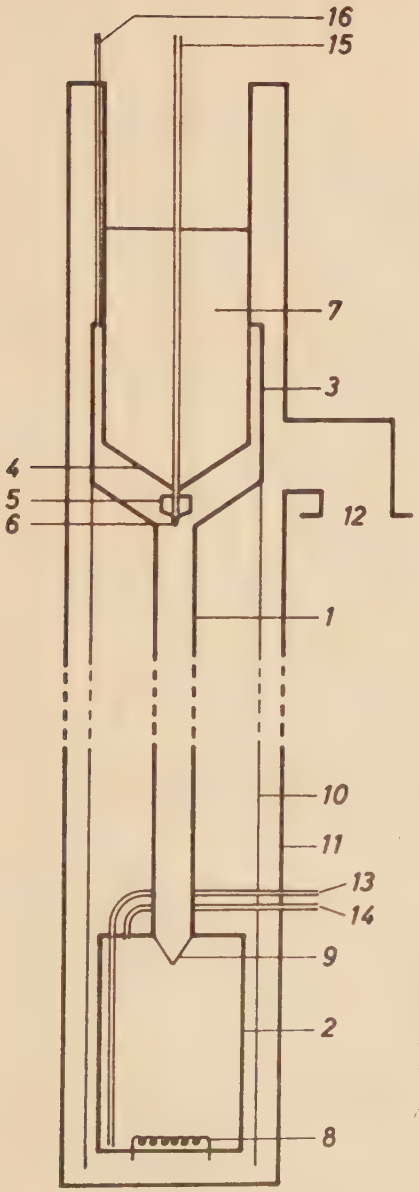
Über die Trennung von Siliziumisotopen durch Destillation flüchtiger Siliziumverbindungen liegen nur wenige Arbeiten vor. ORLOV und ZHAVORONKOV [5] destillierten Siliziumtetrachlorid in einer Glaskolonne von 1,50 m Länge. Sie fanden Gesamtanreicherungsfaktoren von 1,001 $\pm$ 0,004 (^{29}Si) und 1,007 $\pm$ 0,002 (^{30}Si) zwischen Kopf und Blase der Kolonne. Die schweren Isotope sind am Kopf angereichert. Die Autoren beobachteten Spuren von elementarem Chlor in der Kolonne; dieser Zerfall kann die Messungen unzuverlässig machen. DEVYATIKH, BORISOV und PAVLOV [6] destillierten Monosilan in einer Metallkolonne von 2,40 m Länge und fanden Trennfaktoren von 1,00061 (^{30}Si-^{28}Si) und 1,00035 (^{29}Si-^{28}Si).

Da die Trennfaktoren bei der Destillation von Methylsilan unbekannt waren, wurden zunächst Messungen mit einer einfachen Kolonne von nur 1 m Länge ausgeführt [27]. Mit den so erhaltenen Werten konnte dann eine größere Anlage geplant werden.

3.1 Aufbau der Testkolonne

Die erste Versuchskolonne, mit der zunächst die Trennfaktoren bei der Destillation von Methylsilan ermittelt wurden, konnte einfach gebaut sein. Da sie nicht für sehr lange Versuchsreihen vorgesehen war, brauchte sie nicht wartungsfrei zu arbeiten. Die Kolonne sollte in einem großen Temperaturbereich einsetzbar sein, damit sie auch für andere Aufgaben im Rahmen der Institutsarbeiten verwendet werden kann.

Abb. 8 zeigt einen Schnitt durch die Kolonne. Sie besteht ganz aus Metall. Ein Vakuummantel zur thermischen Isolierung ist direkt mit der Kolonne verlötet.



1 Trennsäule
2 Blase
3 Kopf
4 Kühlfläche
5 Sammelgefäß
6 Tropfspitze
7 Kupferblock
8 Heizung der Blase
9 Auflagerost für Füllkörper
10 Strahlungsschutz aus Aluminiumblech
11 Vakuummantel
12 Anschluß für eine Öldiffusionspumpe
13 - 16 Kapillaren für die Probennahme

Abb.8 Tieftemperatur-Destillationskolonne.

3.11 Trennsäule

Die eigentliche Trennsäule (1) besteht aus einem Edelstahlrohr von 15 mm Innendurchmesser und 1 m Länge, das mit Helipak-Füllkörpern gefüllt ist (rechteckige Drahtwendeln mit den Abmessungen 0,9 x 1,8 x 1,8 mm, Hersteller Podbielniak Inc., Chikago). Diese Füllkörper hatten sich in Vorversuchen als sehr geeignet erwiesen [29]. Sie zeichnen sich durch geringen Betriebsinhalt und große Trennleistung aus. Selbst bei tiefen Temperaturen (90°K) lassen sich mit dem Testgemisch Ar-O_2 noch Bodenhöhen von 2,0 bis 2,8 cm erreichen[29].

Zur Vermeidung der Randgängigkeit tropft der Rücklauf am Kopf von einer Tropfspitze (6) auf die Mitte der Säule. Außerdem sind in der Säule noch zwei Netztrichter in Abständen von etwa 30 cm angebracht, die dem gleichen Zwecke dienen. Ein dritter Netztrichter (9) am unteren Ende der Säule dient als Auflagerost für die Füllkörper.

3.12 Blase

Die Blase der Kolonne hat einen Inhalt von etwa 250 cm^3. Sie ist an der Trennsäule angelötet. Am Boden ist flach eine Heizspirale (8) aus Miniatur-Mantel-Heizleitern (s. 2.22) angebracht. Der Heizstrom kann mit einem Stufentransformator und einem Vorwiderstand eingestellt werden. Mit einem Thermoelement wird die Temperatur der siedenden Flüssigkeit gemessen. Durch die Kapillare (13) kann eine Probe aus der Blase abgenommen werden. An die Kapillare(14) ist ein Manometer angeschlossen, mit dem der Staudruck gemessen wird.

3.13 Kopf

Der aus der Trennsäule aufsteigende Dampf wird im Kopf (3) an der Kühlfläche (4), die mit Blechrippen versehen ist, kondensiert. Das Kondensat tropft von der Kühlfläche in das Gefäß (5) von 0,5 cm^3 Inhalt. Über den Rand dieses Gefäßes und über die Tropfspitze (6) läuft es auf die Füllkörper zurück. Aus dem Gefäß (5) kann mit der Kapillare (15) das Kopfprodukt abgenommen werden.

Die Kühlfläche (4) steht in thermischem Kontakt mit einem Kupferblock (7), der durch Einspritzen von flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Ein Thermoelement dient als Temperaturfühler und steuert über einen Fallbügelregler die Stickstoffzufuhr. Da nur eine geringe Regelgenauigkeit erforderlich ist ($\pm$ 1°C), reicht diese grobe Regelung völlig aus. Durch Einstellen des Sollwertes am Fallbügelregler kann auf einfache Weise die Kopftemperatur variiert werden; die Kolonne kann also in einem weiten Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis hinab zu -190°C betrieben werden. Der flüssige Stickstoff wird einem Vorratsgefäß von 10 l Inhalt entnommen, diese Menge reicht für mehrere Stunden. Da ein Ausbleiben der Kühlung den ganzen Versuch gefährden würde, wird beim Leerwerden des Vorratsgefäßes durch einen Schwimmer ein Kontakt betätigt, der ein Warnsignal auslöst.

Der Druck in der Kolonne wird durch eine Inertgasatmosphäre geregelt. Wegen der leichten Entzündlichkeit von Methylsilan kann der Kopf nicht einfach zur Atmosphäre geöffnet werden, wie es bei normalen Kolonnen üblich ist. Es wird statt dessen Stickstoff als Fremdatmosphäre verwendet. Durch die Kapillare (16) ist der Kopf oberhalb der Kühlfläche mit einer Stickstoffbombe verbunden, aus der ein schwacher Strom Reinststickstoff gegen Atmosphärendruck austritt. Es herrscht also in der Kolonne stets Atmosphärendruck. Das Eindiffundieren von Luft wird dadurch vermieden, daß der Stickstoff durch eine Quecksilber-

tauchung in die Luft austritt. Die Temperatur der Kühlfläche muß bei dieser Art der Druckregelung natürlich unter der Siedetemperatur der destillierten Substanz liegen. Sie wurde bei den Messungen an Methylsilan auf etwa -70°C eingestellt. Methylsilan hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von etwa 400 Torr. Eine merkliche Diffusion von Methylsilan nach außen findet wegen der Enge der Kapillare (16) nicht statt.

3.14 Thermische Isolierung

Die Kolonne ist umgeben von einem weiten Messingrohr (11). Der Zwischenraum kann mit einer Öldiffusionspumpe, die bei (12) angeschlossen wird, auf weniger als 10^{-4} Torr evakuiert werden. Die Wärmeleitung ist dann so schlecht, daß im Betrieb keine merkliche Abkühlung des äußeren Mantelrohres festzustellen ist. Damit auch Strahlungsverluste vermieden werden, sind alle Rohre vor dem Zusammenbau sorgfältig gereinigt und poliert worden, außerdem ist noch ein Reflektor aus blankem Aluminiumblech eingebaut worden(10). Metallische Verbindung zwischen der Kolonne und dem äußeren Mantel besteht nur am Kopf und an den Zuleitungskapillaren. Der Wärmestrom am Kopf wird durch den Kupferblock (7) abgefangen. Die Zuleitungskapillaren (13) bis (16) sind lange, dünnwandige Neusilberrohre, die nur wenig zur Wärmeleitung beitragen.

3.15 Abnahmesystem

Das Abnahmesystem ist in Abb.9 dargestellt. V1 und V2 sind Magnetventile zur Regelung der Entnahmegeschwindigkeit. Alle übrigen Hähne H1 bis H6 sind Glaseckhähne. Bei H1 bezw. H4 können Probengefäße für das Kopfprodukt bezw. für den Blaseninhalt angeschlossen werden. Über H2 und H3 kann das Abnahmesystem evakuiert werden. M1 ist ein

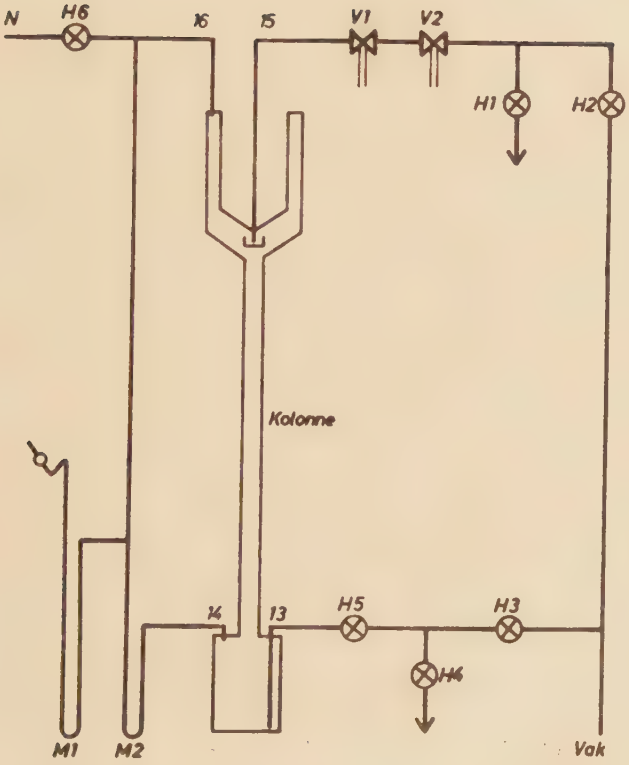


Abb.9 Abnahmesystem zur kleinen Testkolonne.
V1, V2 Magnetventile, H1 - H6 Glaseckhähne, M1, M2 Manometer, 13 - 16 Kapillaren für die Probennahme, N Anschluß für eine Stickstoffatmosphäre.

Quecksilbermanometer, mit dem der Druck in der Kolonne gemessen wird, M2 ein Quecksilbermanometer zur Messung des Staudruckes. Bei H6 wird ein Stickstoffvorrat zur Druckregelung angeschlossen (s. 3.13).

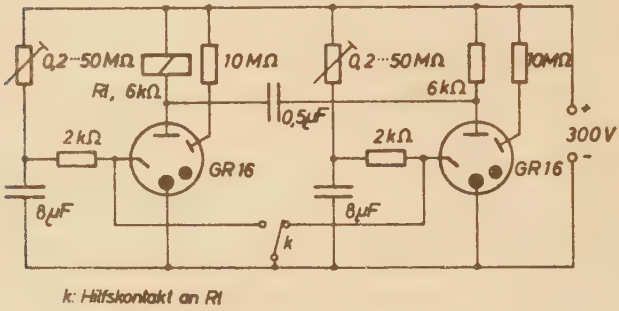


Abb.10 Zeitgeber mit veränderlichen Arbeitszeiten von 1 bis 250 s.

Das Kopfprodukt wird mit der Kapillare (15) (Abb.8) aus dem Gefäß (5) abgesogen. Die Entnahmegeschwindigkeit wird mit den Magnetventilen V1 und V2 (Abb.9) gesteuert. Diese Magnetventile werden von einem Zeitgeber mit einstellbaren Arbeitszeiten (Abb.10) abwechselnd geöffnet. Das Leitungsstück zwischen den Ventilen wird so abwechselnd aus der Kolonne gefüllt und in die Vorlage, die bei H1 angeschlossen wird, entleert. Wenn der Druck in der Vorlage konstant ist, wird bei jedem Takt die gleiche Menge abgenommen. Dazu wird die Vorlage mit Trockeneis gekühlt, es stellt sich der Dampfdruck des Methylsilan bei dieser Temperatur ein (etwa 250 Torr). Aus der Entnahmegeschwindigkeit und dem Durchsatz (ermittelt aus der Heizleistung) kann das Rückflußverhältnis bestimmt werden.

3.2 Aufbau einer großen Trennanlage

Nachdem in Vorversuchen mit der in 3.1 beschriebenen Kolonne die Größe der Trennfaktoren bestimmt worden war [27] (s. 3.3), wurde eine größere Kolonne gebaut, mit der es möglich ist, im absatzweisen Betrieb merkliche Mengen angereicherten Siliziums zu gewinnen.

Wenn das gewünschte Produkt (hier ^{29}Si und ^{30}Si) in der Ausgangssubstanz nur in geringer Konzentration vorliegt, erreicht man die größten Anreicherungen nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation [47], d.h. man destilliert von einer bestimmten Menge Ausgangssubstanz einen großen Teil ab, der an gewünschtem Produkt abgereichert ist. Der Rückstand weist dann unter geeigneten Bedingungen eine wesentlich größere Anreicherung auf als bei einfacher Kolonnendestillation [30]. Da sich die schweren Isotope bei der Destillation von Methylsilan am Kopf der Kolonne anreichern, muß die schwerer flüchtige Komponente ^{28}Si abdestilliert werden. Es wurde daher eine Abtriebsäule gebaut, bei der sich ein großes Vorratsgefäß am Kopf befindet, aus dem ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrom auf die Trennsäule aufgegeben wird. Am unteren Ende der Trennsäule ist ein Totalverdampfer angebracht, aus dem das Sumpfprodukt abgenommen werden kann. Am Kopf wird der aufsteigende Dampf kondensiert und in das Vorratsgefäß zurückgegeben.

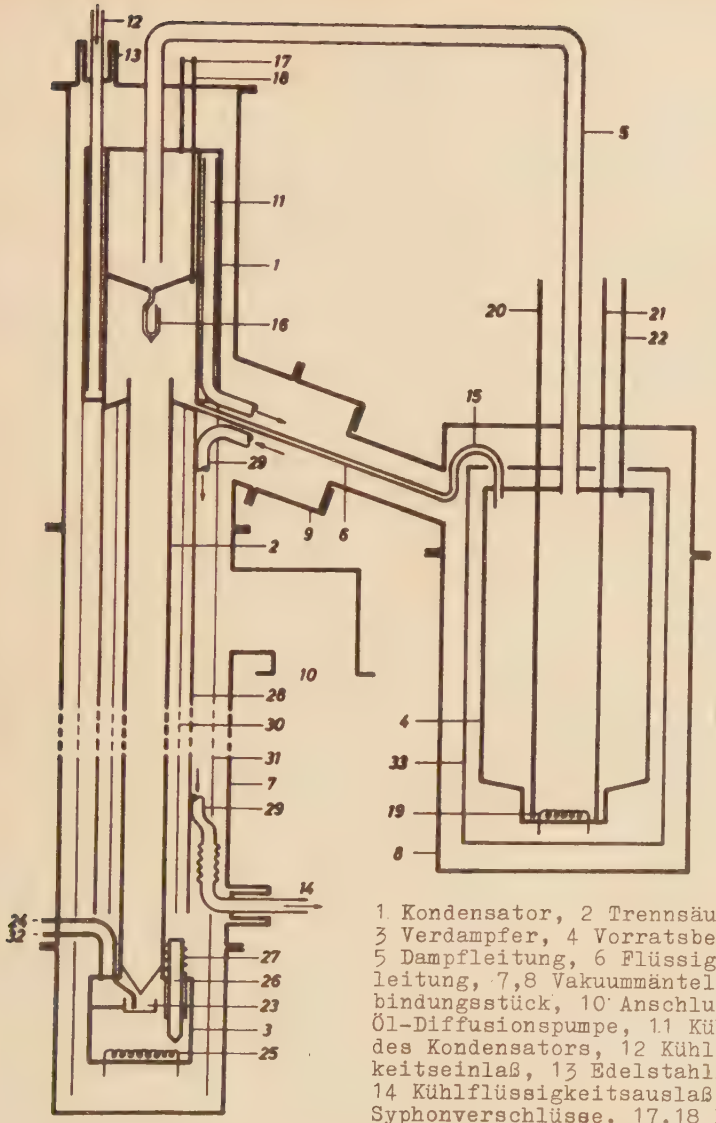
Bei Abtriebsäulen im Labormaßstab liegt häufig eine Schwierigkeit in der Dosierung des Flüssigkeitsstroms aus dem Vorratsgefäß. Im vorliegenden Fall kommt noch erschwerend hinzu, daß die ganze Anlage bei einer Temperatur von etwa -57°C arbeitet. Nach einem Vorschlag von MÜHLENPFORT und Mitarbeitern [31] wird auf folgende Weise dosiert: Im Vorratsgefäß wird durch elektrische Heizung eine bestimmte Menge Substanz verdampft und im oberen Teil eines zwei-

teiligen Kondensators verflüssigt. Von dort tropft die Flüssigkeit auf die Trennsäule. Im unteren Teil des Kondensators wird der aus der Säule aufsteigende Dampf kondensiert und fließt in das Vorratsgefäß zurück. Der Flüssigkeitsstrom aus dem Vorratsgefäß in die Trennsäule wird also durch die Heizleistung im Gefäß bestimmt, so daß eine exakte Dosierung möglich ist. Ein Nachteil dieser Methode ist der größere Aufwand an Heiz- und Kälteleistung. Diese Frage spielt aber bei Anlagen im Labormaßstab keine wesentliche Rolle. Bei größeren Anlagen ließe sich dieser Nachteil durch Einbau eines Wärmeaustauschers vermeiden, in dem der aus der Säule aufsteigende Dampf eine äquivalente Menge Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß zum Verdampfen bringt.

Den Aufbau der Kolonne zeigt Abb.11. Oben befindet sich der zweiteilige Kondensator (1), darunter die Trennsäule (2), an der unten die Blase (3) befestigt ist. Rechts ist der Vorratsbehälter (4),der durch die Dampfleitung (5) und die Flüssigkeitsleitung (6) mit dem Kopf verbunden ist. Kolonne und Vorratsbehälter hängen in je einem Vakuummantel (7 und 8). Beide Mäntel sind durch das Zwischenstück (9) verbunden und werden mit einer Öldiffusionspumpe, die bei (10) angeschlossen ist, auf weniger als 10^{-4} Torr evakuiert.

3.21 Trennsäule

Die Trennsäule, ein Edelstahlrohr von 3,60 m Länge und 23 mm Innendurchmesser, ist ebenso wie die Trennsäule der kurzen Testkolonne mit Helipak-Füllkörpern gefüllt. Zur Vermeidung von Randgängigkeit sind in Abständen von 50 cm Netztrichter angebracht, die den Rücklauf wieder in der Mitte der Säule aufgeben.



1 Kondensator, 2 Trennsäule, 3 Verdampfer, 4 Vorratsbehälter, 5 Dampfleitung, 6 Flüssigkeitsleitung, 7,8 Vakuummäntel, 9 Verbindungsstück, 10 Anschluß für Öl-Diffusionspumpe, 11 Kühlmantel des Kondensators, 12 Kühlflüssigkeitseinlaß, 13 Edelstahlrohr, 14 Kühlflüssigkeitsauslaß, 15,16 Syphonverschlüsse, 17,18 Kapillaren zur Stickstoffatmosphäre, 19 Heizung, 20 Entnahmekapillare, 21,22 Sonden für HAMPSON-meter, 23 Sammelgefäß, 24 Entnahmekapillare, 25 Heizung des Verdampfers, 26 Heizfinger, 27 Heizwicklung, 28 Kühlmantel der Trennsäule, 29 Kühlflüssigkeitsleitung, 30,31 Aluminiumreflektoren, 32 Kapillaren zur Staudruckmessung, 33 Kühlmantel des Vorratsbehälters.

Abb.11 Große Tieftemperatur-Destillationskolonne.

3.22 Kopf

Der Kopf der Kolonne wird mit einer Kühlflüssigkeit (Methanol) gekühlt, die aus einem Kältebad durch den Kühlmatel (11) gepumpt wird. Die Kühlflüssigkeit tritt bei (12) ein. An der Durchtrittsstelle der Leitung durch den Deckel des Vakuummantels ist ein Zwischenstück aus dünnwandigem Edelstahlrohr angebracht, durch das die Abkühlung des Deckels verhindert wird. Die aus dem Kondensator abfließende Kühlflüssigkeit strömt durch ein Röhrensystem zur Kühlung eines adiabatischen Mantels um Trennsäule und Vorratsbehälter (s. 3.25) und tritt bei (14) wieder durch den Vakuummantel nach außen. Von dort fließt sie in den Kühlflüssigkeitsbehälter einer zweistufigen Kompressor-Kältemaschine zurück[+]. Alle Kühlflüssigkeitsleitungen sind außerhalb der Kolonne mit einer Porestaschicht von 5 cm Stärke isoliert.

Die Kopftemperatur wird über das Kältebad geregelt. Zusätzlich zur Grobregelung durch Ein-Aus-Schalten der gesamten Kälteanlage ist noch eine Feinregelung vorhanden. Abb.12 zeigt einen Schnitt durch das Kältebad. In dem Behälter (1) befindet sich der Kältemittelverdampfer (2) in Form einer Rohrschlange sowie der Innenbehälter (3). Aus dem Innenbehälter wird mit der Pumpe (4) Kühlflüssigkeit durch die Druckleitung (5) in die Kolonne gepumpt. Bei (6) fließt die Kühlflüssigkeit in den Außenraum des Behälters zurück. Die Durchmischung im Außenraum ist schlecht, so daß sich dort ein Temperaturgefälle in senkrechter Richtung ausbildet. Mit dem Temperaturfühler (7), einem Thermoelement, wird die Temperatur der in die Pumpe eintretenden Flüssigkeit gemessen. Über einen Fallbügelregler wird entweder die Klappe (8) oder die Klappe (9)

[+]Hersteller: Fa. F. Kniese, Marburg/Lahn

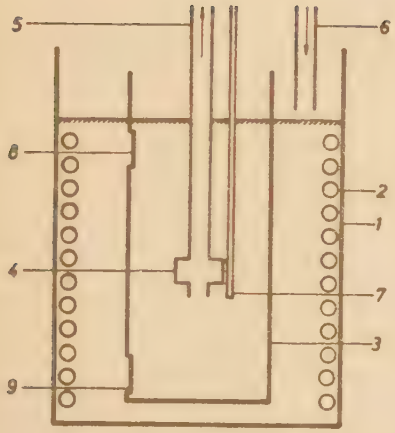


Abb.12 Regelvorrichtung für die Temperatur der Kühlflüssigkeit. Erläuterungen im Text.

des Innenbehälters mit einem Elektromagneten geöffnet, so daß je nach Bedarf wärmere Flüssigkeit von oben oder kältere von unten in die Kolonne gepumpt wird. Diese Temperaturregelung bewährte sich sehr gut. Sie hat gegenüber der vielfach üblichen Methode durch Gegenheizen im Kältebad den Vorteil, daß keine Kälteleistung unnötigerweise durch Gegenheizen verbraucht wird. Die Schwankungen der Kondensatortemperatur am Kopf betrugen maximal $\pm$ 0,2°C.

Der Kondensator der Kolonne ist in zwei Teile unterteilt. (s. Abb.11). Im unteren Teil wird der aus der Trennsäule aufsteigende Dampf kondensiert. Infolge der Neigung des Kondensatorbodens fließt das Kondensat durch die Flüssigkeitsleitung (6) und den Syphon (15) in den Vorratsbehälter (4). Dort vermischt es sich mit dem Vorrat. Im Vorratsbehälter wird die Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Der Dampf strömt durch die Dampfleitung (5) in den oberen Teil des Kondensators (1). Von dort fließt das Kondensat durch den Syphon (16) und tropft auf die Füllkörper in der Trennsäule. Durch den Kreislauf wird erreicht, daß sich das Kopfprodukt der Kolonne und der Vorrat stets im Gleichgewicht befinden.

Durch die Kapillaren (17) und (18) ist der Kopf mit einer Stickstoffatmosphäre verbunden, mit der der Betriebsdruck von 1 atm eingestellt wird (s. 3.13).

3.23 Vorratsbehälter

Der Vorratsbehälter (4) hat einen Inhalt von 1500 cm^3. Der untere Teil hat einen verringerten Querschnitt, so daß es möglich ist, die Füllung bis auf einen geringen Rest abzudestillieren. Im verengten Teil ist eine Heizspirale (19) aus Miniatur-Mantel-Heizleitern (s. 2.22) angebracht. Der Behälter hängt am Dampfrohr (5) in einem Vakuummantel (8) (s. 3.25). Durch die Kapillare (20) kann eine Probe aus dem Vorratsbehälter entnommen werden. Die Kapillaren (21) und (22) sind Sonden für ein HAMPSON-meter, mit dem der Füllstand im Vorratsgefäß gemessen werden kann.

3.24 Blase

Die Blase (3) der Kolonne hat nur einen geringen Inhalt, da sie lediglich als Totalverdampfer für die herabrieselnde Flüssigkeit dient. Der Rücklauf aus der Kolonne tropft zunächst in ein kleines Gefäß (23), aus dem mit der Kapillare (24) das Sumpfprodukt abgenommen werden kann. Aus dem Gefäß tropft die Flüssigkeit dann in den eigentlichen Verdampfer. Dort muß genau die Menge verdampft werden, die aus der Säule abtropft. Die Heizleistung der Blase muß also genau der Heizleistung im Vorratsgefäß entsprechen. Der größte Teil der notwendigen Leistung wird durch die Heizspirale (25) aus Miniatur-Mantel-Heizleitern zugeführt, der Rest durch den Heizfinger (26), einen Kupferstift, der am oberen Ende eine Heizwicklung trägt [32]. Je nach Höhe des Niveaus im Verdampfer wird durch den Heizfinger mehr oder weniger

Energie in die Flüssigkeit übertragen. Der Füllstand in der Blase regelt sich also selbsttätig auf einen konstanten Wert ein. Damit eine Überhitzung des Kupferstiftes bei unvorhergesehenem starken Absinken des Niveaus vermieden wird, ist am oberen Ende ein Thermoelement angebracht, das gegebenenfalls über einen Fallbügelregler die Heizung abschaltet.

3.25 Thermische Isolierung

Die Kolonne und der Vorratsbehälter sind durch die Vakuummäntel (7) und (8), die durch eine bei (10) angeschlossene Öldiffusionspumpe auf weniger als 10^{-4} Torr evakuiert werden, thermisch isoliert. Zwischen Trennsäule (2) und äußerem Mantel (7) ist außerdem ein Kühlmantel (28) angebracht, der durch die aus dem Kondensator (1) abfließende Kühlflüssigkeit gekühlt wird. Die Kühlflüssigkeit fließt durch vier Kupferrohre (29), die längs auf dem Rohr (28) aufgelötet sind. Zwischen Trennsäule (2) und Kühlmantel (28) sowie zwischen Kühlmantel und Außenmantel (7) befindet sich je ein Reflektor aus blankem, poliertem Aluminiumblech,(30) und (31). Ein Teil der Kühlflüssigkeit kühlt außerdem den Kühlmantel (33), der das Vorratsgefäß (4) gegen Wärmezufuhr von außen abschirmt. Auch hier sorgen Aluminiumreflektoren für eine Verminderung der Strahlungsverluste. Außerdem sind alle Metallteile sauber und blank poliert.

Die Rücklaufleitung (6) verläuft ganz innerhalb des Verbindungsstückes (9) der beiden Vakuummäntel, sie ist also auch gut isoliert. Lediglich die Dampfleitung (5) verläuft außerhalb des Vakuummantels. Sie ist mit einer 5 cm dicken Schicht aus Poresta isoliert. Mangelhafte Isolierung wirkt sich an dieser Stelle nicht sehr stark aus, da der Dampf erst nach dem Durchströmen der Dampfleitung kondensiert wird. Eine durch mangelhafte Isolierung aufgenommene Wärme-

menge wird also an den Kondensator abgeführt und kann die Materialbilanz der Kolonne nicht stören.

Die Güte der thermischen Isolierung wurde folgendermaßen abgeschätzt: Der Wärmeübergang durch Strahlung läßt sich für ein Sytem aus zwei konzentrischen Rohren nach der Formel

$$\dot{Q}_s = 2\pi r_1 l \varepsilon C_s \left[\left(\frac{T_2}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_1}{100}\right)^4\right],$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{r_1}{r_2}\left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)$$

berechnen [33]. Dabei ist

$\dot{Q}_s$ = Strahlungsleistung [W]
l = Länge des Systems
C_s = 5,76 $W/m^2(°K)^4$ das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers
T = absolute Temperatur
r = Rohrradius
ε = Emissionsvermögen
Index 1 : inneres Rohr
Index 2 : äußeres Rohr.

Bei dem hier vorliegenden System aus drei konzentrischen Rohren (Trennsäule, Reflektor, Kühlmantel) sind die Temperaturen von Innen- und Außenrohr vorgegeben, die des Reflektors nicht. Sie ist dadurch bestimmt, daß im stationären Zustand die gesamte Strahlungsleistung des Reflektors verschwinden muß. Mit

ε_1 = 0,08 (Trennsäule, Edelstahl, blank) [41]
ε_2 = 0,05 (Kühlmantel, Messing, blank) [22]
ε_r = 0,04 (Reflektor, Aluminium, hochglanz) [22]

und den Konstruktionsdaten der Kolonne wird

$$\dot{Q}_s = 0{,}23 \text{ W } (0{,}2 \text{ kcal/h}).$$

Dabei ist die maximale Temperaturdifferenz zwischen Trennsäule und Kühlmantel mit 10°C angenommen worden.

Die Wärmestromdichte durch die Restgase im Vakuummantel ist nach KOHLRAUSCH [22] gegeben durch

$$w_g = 2{,}31 \cdot 10^{-2} \cdot p \sqrt{\frac{273{,}2}{T_1}} \; (T_2 - T_1)$$

p = Druck in Torr

w_g = Wärmestromdichte in W/cm^2

T_1, T_2 = Temperaturen der kalten bzw. warmen Wand, [°K]

Mit $p = 10^{-4}$ Torr und den Daten der Kolonne wird die durch Wärmeleitung übertragene Leistung bei der oben angegebenen maximalen Temperaturdifferenz von 10°C

$$\dot{Q}_1 = 0{,}12 \text{ W } (0{,}1 \text{ kcal/h}).$$

Die gesamte Leistung, die bei dieser Temperaturdifferenz auf die Trennsäule übertragen wird, ist

$$\dot{Q}_t = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_s = 0{,}35 \text{ W } \; (0{,}3 \text{ kcal/h}).$$

Die Wärmemenge, die bei einem Durchsatz von 500 cm^3/h durch die Substanz transportiert wird, beträgt

$$\dot{Q}_d = 35 \text{ W } \; (30 \text{ kcal/h}),$$

ist also um den Faktor 100 größer. Eine eventuelle Fehlkondensation oder Fehlverdampfung bewirkt also maximal eine Durchsatzänderung von 1 Prozent.

3.26 Abnahmesystem

Abb.13 zeigt das Schema des Abnahmesystems. MV1 und MV2 sind Magnetventile, V1 bis V8 stopfbuchsenlose BODENSTEIN-Ventile mit Tombakfederbälgen. M ist ein BOURDONmanometer mit zwei Systemen, mit dem sowohl der Absolutdruck in der Kolonne als auch der Staudruck gemessen werden kann. HM ist ein Ölmanometer, mit dem nach dem Prinzip des HAMPSON-meters mit Hilfe der Sonden (21) und (22) der Füllstand im Vorratsgefäß gemessen werden kann. Die Verbindungsleitungen zwischen Kolonne, Ventilen und Manometern sind

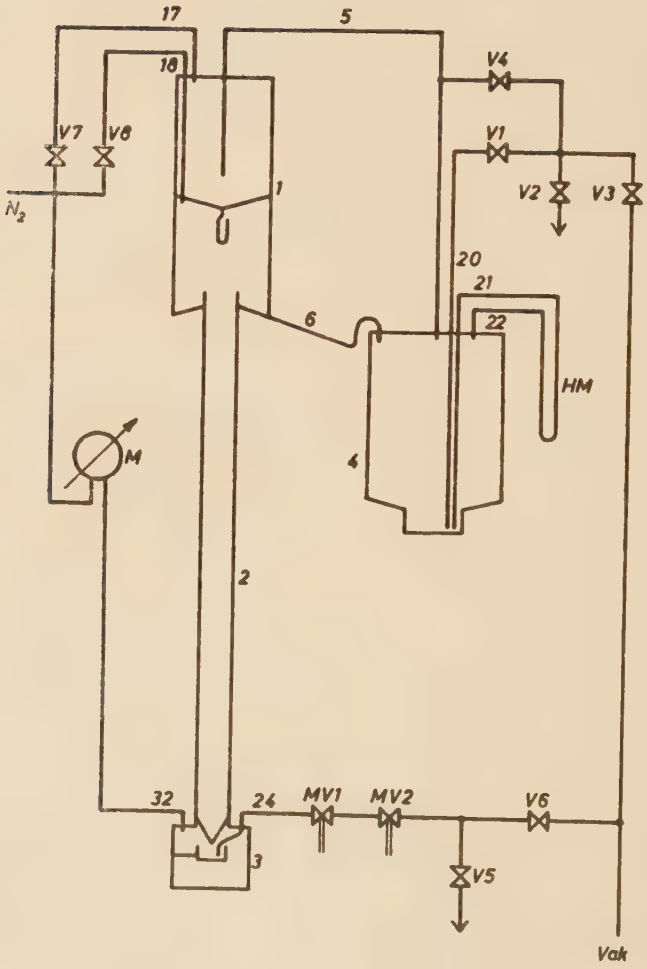


Abb.13 Abnahmesystem zur großen Tieftemperatur-Destillationskolonne. MV1, MV2 Magnetventile, V1 - V8 BODENSTEIN-Ventile, M Manometer, HM HAMPSONmeter, übrige Ziffern vgl. Abb.11.

Kupferkapillaren von 3 mm Innendurchmesser. Glas wurde wegen der Bruchgefahr im gesamten Abnahmesystem bis auf das Ölmanometer vermieden.

Über die Magnetventile MV1 und MV2, die von einem Zeitgeber nach Abb.10 gesteuert werden, kann die Entnahmegeschwindigkeit aus dem Verdampfer der Kolonne eingestellt werden (s. 3.15). Am Ventil V5 wird über einen Schliff eine Vorlage oder ein Probengefäß angeschlossen. Eine Probe des Vorrats in (4) kann über die Kapillare (20) und die Ventile V1 und V2 abgenommen werden. V3 und V6 sind Ventile zum Evakuieren des Abnahmesystems. Zum Einkondensieren der Füllung kann die Dampfleitung über das Ventil V4 direkt mit dem Abnahmesystem verbunden werden. Über die Kolonne gelangt die Substanz dann in das Vorratsgefäß. Das Füllen geht so wesentlich schneller als durch die enge Abnahmekapillare (20) von nur 1 mm Innendurchmesser. Über V7 und V8 kann der Kopf mit einer bei N_2 angeschlossenen Stickstoffatmosphäre zur Regelung des Betriebsdruckes verbunden werden(s. 3.13).

3.27 Sicherheitsvorrichtungen

Für den störungs- und wartungsfreien Betrieb der Kolonne sind einige Sicherheitsvorrichtungen mit folgenden Funktionen eingebaut:

1) Ein Ansteigen der Kopftemperatur deutet auf Störungen in der Kühlanlage hin. Wenn die Kopftemperatur gar über die Siedetemperatur des Methylsilans ansteigt, wird dieses nicht mehr am Kopf kondensiert und entweicht über die Stickstoffatmosphäre ins Freie. Verluste wertvollen angereicherten Materials können die Folge sein. Beim Ansteigen der Kopftemperatur wird daher über einen Fallbügelregler Alarm gegeben. Gleichzeitig werden alle Heizungen abgeschaltet.

2) Beim absatzweisen Betrieb wird ständig Substanz aus der Kolonne entnommen. Es besteht also die Gefahr, daß das Vorratsgefäß völlig geleert wird. Ein weiteres Betreiben der Kolonne ist nicht nur sinnlos, es würde auch durch Überhitzen der Heizdrähte die Kolonne gefährden. Wenn das Vorratsgefäß leer ist (Ansteigen der Temperatur im Vorratsgefäß), wird deshalb ebenfalls Alarm gegeben. Außerdem werden alle Heizungen und die Probennahme abgeschaltet.
3) Das Leerwerden der Blase ist dagegen weniger gefährlich, da diese nur als Totalverdampfer dient. In diesem Falle wird lediglich die gesamte Blasenheizung abgeschaltet. Nach kurzer Zeit ist die Blase wieder gefüllt, da aus der Trennsäule ständig Substanz nachfließt, und die Heizung schaltet wieder ein.

3.3 Ergebnisse

3.31 Gleichzeitige Bestimmung von Trennfaktor und Bodenzahl

Bei Untersuchungen an Destillationskolonnen ist normalerweise der Trennfaktor des verwendeten Testgemisches bekannt, und die Kolonneneigenschaften sollen bestimmt werden. Im vorliegenden Fall sind dagegen sowohl Trennfaktor als auch Kolonneneigenschaften unbekannt. Die direkte Bestimmung von α, etwa durch Vergleich der Dampfdrucke angereicherter Proben, ist wegen der sehr geringen Unterschiede nicht möglich. Die Bestimmung der Kolonneneigenschaften mit einem anderen Gemisch mit bekanntem Trennfaktor ist wenig sinnvoll, da Angaben wie die Bodenzahl n einer Kolonne nur Richtwerte darstellen und sich von Gemisch zu Gemisch ändern.

Es ist aber möglich, α und n gleichzeitig zu bestimmen, wenn man Destillationsversuche bei verschiedenen Rück-

flußverhältnissen ausführt und die Anreicherungsfaktoren q im stationären Zustand mißt. Für den Fall kleiner Trennfaktoren lassen sich die im allgemeinen Fall sehr komplizierten Formeln (s. z.B. [34]) wesentlich vereinfachen. Berücksichtigt man außerdem, daß die Konzentrationen der beiden schweren Isotope ^{29}Si und ^{30}Si klein sind, so gelangt man nach COHEN [35,36] zu der Formel

$$q_i = \frac{x_i^o}{x_i^u} = \frac{(1+\psi_i)\exp(2\varepsilon_i(1+\psi_i)L)}{1+\psi_i\exp(2\varepsilon_i(1+\psi_i)L)}$$

Darin bedeuten

x_i^o = Molenbruch der Komponente i am Kopf
x_i^u = Molenbruch der Komponente i in der Blase
ψ_i = $P/D(\alpha_i-1) = 1/R(\alpha_i-1)$
P = Abnahmegeschwindigkeit
D = Durchsatz (Flüssigkeit)
R = D/P = Rückflußverhältnis
L = Länge der Kolonne
ε_i = $(\alpha_i-1)/2\cdot$HETP
HETP= Höhe eines theoretischen Bodens.

Ähnliche Formeln findet man bei DOSTROVSKY, GILLIS und LLEWELLYN [37] sowie bei KUHN[38]. Die obige Formel ist an sich von COHEN [35] nur für ein binäres Gemisch abgeleitet worden. KUHN [39] hat aber gezeigt, daß die Anreicherungsfaktoren q_i für die einzelnen Komponenten in einem Mehrstoffgemisch unabhängig voneinander sind. Das berechtigt zur Anwendung der COHENschen Gleichung für jede einzelne der beiden schweren Komponenten des vorliegenden ternären Isotopengemisches.

Die Gleichung läßt sich noch auf eine etwas einfachere Gestalt bringen, die für die Auswertung besser geeignet ist. Es ist

$$2\varepsilon_i L = (\alpha_i-1)\cdot\frac{L}{HETP} = (\alpha_i-1)n = \delta_i n .$$

Dabei ist n = L/HETP die Zahl der theoretischen Böden und $\delta_i = \alpha_i - 1$. Führt man noch die Größe $r = 1/R = \psi_1 \delta_i$ ein, so wird

$$q_i = \frac{r + \delta_i}{r + \delta_i \exp(-n(r+\delta_i))} .$$

In zwei Grenzfällen nimmt diese Gleichung eine besonders einfache Gestalt an. Für die Destillation ohne Entnahme, also für den Fall des unendlichen Rückflußverhältnisses, wird r = 0, also

$$q_i = \exp(n \cdot \delta_i) \approx \alpha_i^{\,n} ,$$

wenn man berücksichtigt, daß wegen $\delta_i \ll 1$ $\ln\alpha_i \approx \delta_i$ ist. Das ist die bekannte Form der sog. FENSKE-Gleichung für eine Kolonne ohne Entnahme. Ist andererseits die Entnahmegeschwindigkeit P so groß, daß $r \gg 1/n$ wird, wird also das Rückflußverhältnis R sehr viel kleiner als die Bodenzahl n, so gilt

$$q_i = 1 + \frac{\delta_i}{r} = 1 + R\delta_i \approx \alpha_i^{\,R}$$

Die Anreicherung ist dann ebenso groß wie in einer Kolonne mit der Bodenzahl R bei totalem Rückfluß [38].

Mit den beiden in 3.1 und 3.2 beschriebenen Kolonnen wurden Destillationsversuche bei verschiedenen Rückflußverhältnissen ausgeführt. Die gemessenen Anreicherungsfaktoren sind in den Tabellen 3 und 4 in Abhängigkeit vom Rückflußverhältnis R zusammengestellt. Aus der Abhängigkeit der Anreicherungsfaktoren q_i vom Rückflußverhältnis R lassen sich nach den angegebenen Formeln die Bodenzahl n der Kolonnen und die Trennfaktoren α_2 und α_3 berechnen. Dazu wählt man verschiedene Wertepaare (α,n), berechnet jeweils q in Abhängigkeit von R und variiert solange, bis die berechnete Abhängigkeit die gemessenen Werte richtig wiedergibt. Die mit den ermittelten Bestwerten für α und n berechneten Kurven sind in Abb.14 und Abb.15 zu-

Rückflußverhältnis R	∞	64	41
Anreicherungsfaktor q_2 (^{29}Si)	1,0140	1,0104	1,0076
Anreicherungsfaktor q_3 (^{30}Si)	1,0271	1,0203	1,0180

Tab.3 Anreicherungsfaktoren im stationären Zustand bei der Destillation von Methylsilan. Kolonnenlänge 1 m, Durchsatz D = 70 cm^3/h Flüssigkeit.

Rückflußverhältnis R	∞	250	90	60
Anreicherungsfaktor q_2 (^{29}Si)	1,0408	1,0322	1,0230	1,0174
Anreicherungsfaktor q_3 (^{30}Si)	1,0858	1,0696	1,0464	1,0337

Tab.4 Anreicherungsfaktoren im stationären Zustand bei der Destillation von Methylsilan. Kolonnenlänge 3,60 m, Durchsatz D = 460 cm^3/h Flüssigkeit.

sammen mit den Meßwerten aufgetragen. Die Abweichungen der Meßwerte von den berechneten Kurven liegen innerhalb der Fehlergrenzen ($\Delta q = \pm 8 \cdot 10^{-4}$). Die Bestwerte sind

^{29}Si: $\alpha_2 = 1{,}00032$,
^{30}Si: $\alpha_3 = 1{,}00065$,
kleine Kolonne: n = 42, HETP = 2,4 cm ,
große Kolonne: n =130, HETP = 2,8 cm .

Die Fehler von n und α werden am besten abgeschätzt, indem man n und α etwas um die Bestwerte variiert und feststellt, bei welchen Abweichungen von den angegebenen Bestwerten die Abweichungen der Meßwerte von den berechneten Kurven zu groß werden. Es ergeben sich folgende Fehler:

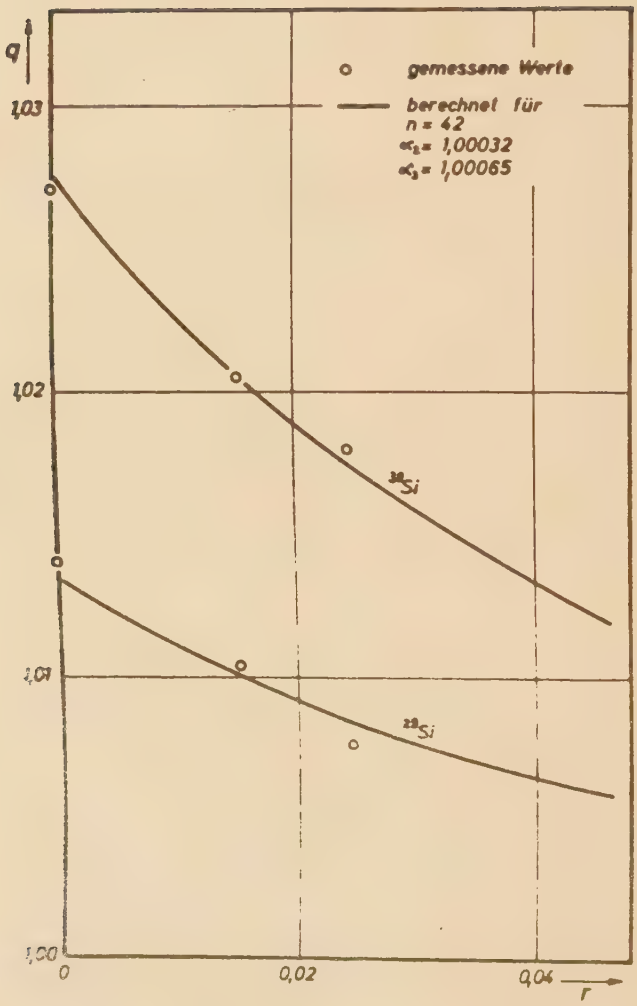


Abb.14 Anreicherungsfaktoren im stationären Zustand. Kleine Testkolonne, Durchsatz D = 70 cm^3/h.

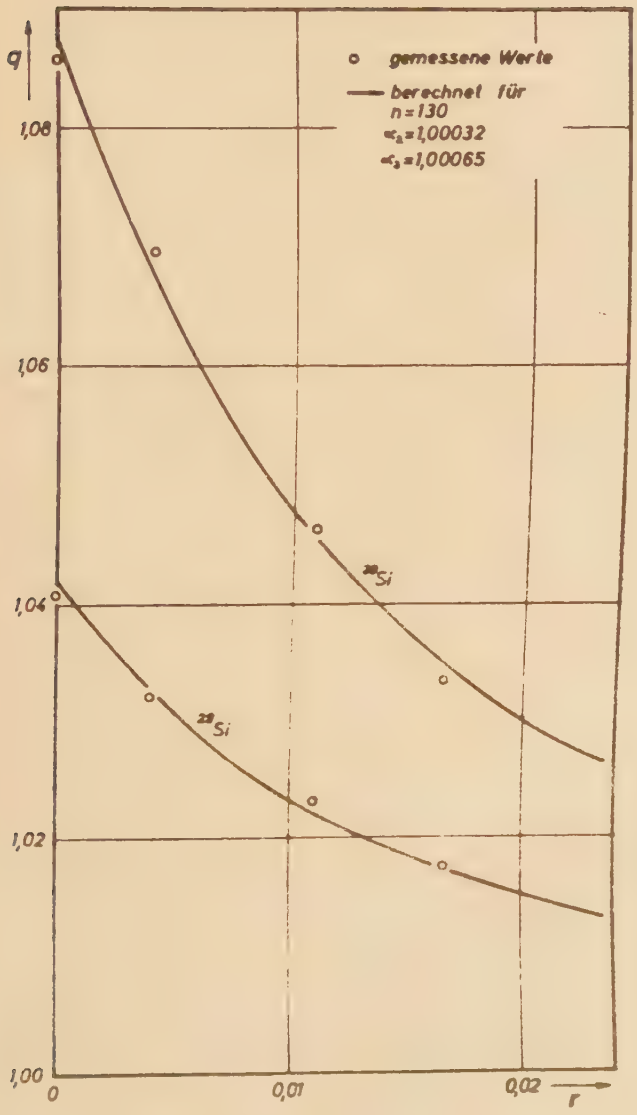


Abb.15 Anreicherungsfaktoren im stationären Zustand.
Große Kolonne, Durchsatz D = 460 cm^3/h.

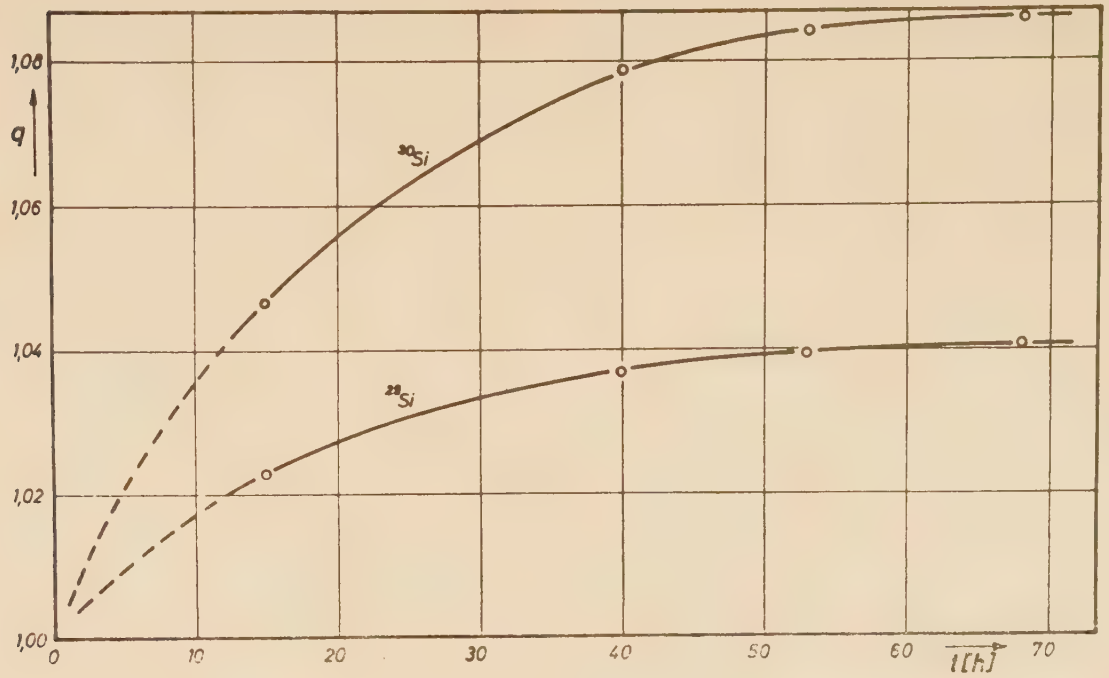


Abb.1: Anreicherungsfaktoren in Abhängigkeit von der Zeit. Große Kolonne, Durchsatz D = 460 cm³/h, keine Entnahme.

Trennfaktoren: $\Delta\alpha = \pm 3 \cdot 10^{-5}$,

Bodenzahlen:

kleine Kolonne $\Delta n = \pm 3$,

große Kolonne $\Delta n = \pm 6$.

Die unterschiedlichen Werte für die Höhe eines theoretischen Bodens HETP für beide Kolonnen sind vermutlich auf die unterschiedlichen Durchsätze (bezogen auf den Querschnitt der Kolonne) bei beiden Meßreihen zurückzuführen. Außerdem kann die Abhängigkeit der Bodenhöhe vom Kolonnendurchmesser eine Rolle spielen.

Zur Untersuchung der Einstellgeschwindigkeit für den stationären Zustand wurden an der großen Kolonne Proben zu verschiedenen Zeiten abgenommen. Die Ergebnisse sind für totalen Rückfluß ($R = \infty$) in Abb. 16 aufgetragen. Die Halbwertszeit für die Einstellung beträgt danach bei einem Durchsatz von 460 cm^3/h Flüssigkeit $t_{1/2} = 14$ h. Nach 70 h sind innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abweichungen vom stationären Zustand mehr feststellbar.

3.32 Berechnung kontinuierlich arbeitender Anlagen

3.321 Einstufige Anlage

Mit den Daten, die aus den Messungen an den zwei beschriebenen Kolonnen gewonnen wurden, ist es möglich, eine größere Anlage zu berechnen, mit der in kontinuierlichem Betrieb angereichertes Silizium gewonnen werden kann. Die Dimensionierung einer solchen Anlage hängt im wesentlichen von der geforderten Mengenleistung und der geforderten Anreicherung ab. Als Beispiel soll die Betriebsweise einer Anlage ermittelt werden, die den Gehalt an ^{30}Si auf das Doppelte erhöht. Der Anreicherungsfaktor der Komponente ^{29}Si ist dann etwa 1,4.

Nach 3.31 ist die für einen bestimmten Anreicherungsfaktor

q notwendige Kolonnenlänge L gegeben durch

$$L = \frac{1}{2\varepsilon(1+\psi)} \cdot \ln \frac{q}{1-\psi(q-1)} .$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß auch für das Produkt die Konzentration der angereicherten Komponente klein ist. Es gibt beliebig viele Wertepaare (L,ψ), mit denen ein gewünschtes q erreicht werden kann. Für $\psi = 0$, also für totalen Rückfluß, wird der kleinste Wert für die Kolonnenlänge L erreicht, $L_{min} = (\ln q)/2\varepsilon$. Andererseits wird für $L \to \infty$ die größte Abnahmegeschwindigkeit erreicht, $\psi_{max} = 1/(q-1)$, dieser Wert entspricht dem minimalen Rückflußverhältnis für die vorgegebene Trennung. Beide Grenzfälle sind natürlich für die Praxis uninteressant. Die Betriebsweise einer Anlage wird man vielmehr etwa so wählen, daß das Verhältnis

$$L \cdot D/P = L/r = L/\psi(\alpha-1)$$

zum Minimum wird, denn die Kolonnenlänge L und der Durchsatz D bestimmen etwa die Bau- und Betriebskosten der Anlage, während P die erzeugte Menge an angereicherter Substanz ist [35,40]. Da α und ε Konstanten sind, kann man ebenso gut das Minimum der Größe

$$\frac{1}{2\varepsilon(\alpha-1)} \cdot \frac{L}{r} = \frac{2\varepsilon L}{\psi} = \frac{\ln q_o}{\psi} = \frac{1}{\psi(1+\psi)} \ln \frac{q}{1-\psi(q-1)}$$

aufsuchen. Dabei ist $q_o = \exp(2\varepsilon L)$ der Anreicherungsfaktor bei fehlender Entnahme. In dieser Form ist gut zu erkennen, daß der optimale Wert von ψ nur vom geforderten Anreicherungsfaktor q abhängt, nicht dagegen von den Kolonnen- und den Gemischeigenschaften. Nach dem Quadratwurzeltheorem von COHEN [35] liegt das Minimum etwa an der Stelle $\ln q_o = 2 \cdot \ln q$. Der genaue Wert ist am besten graphisch zu bestimmen. In Abb.17 ist $2\varepsilon L/\psi$ in Abhängigkeit von ψ für $q = 2$ aufgetragen. Das Minimum liegt an der Stelle

$$\psi = 0{,}75, \quad 2\varepsilon L/\psi = 1{,}58, \quad \ln q_o = 2\varepsilon L = 1{,}19.$$

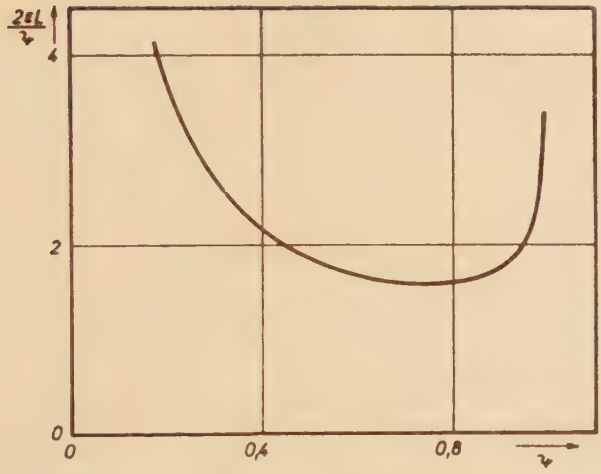


Abb. 17 Diagramm zur Ermittlung der optimalen Betriebsweise einer Destillationskolonne zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte.

Das optimale Rückflußverhältnis ist $R = 1/(\psi(\alpha-1))$,

$$R = 2060.$$

Die erforderliche Bodenzahl n ist gegeben durch $n = L/HETP = \ln q_0/(\alpha-1)$,

$$n = 1830.$$

Fordert man eine Produktmenge von P = 1 g/d = 1,6 cm^3/d (Dichte $\varrho_{fl.}$ = 0,62 g/cm^3 [42]), so wird der notwendige Durchsatz D = P·R = 3300 cm^3/d = 140 cm^3/h. Dieser Durchsatz läßt sich mit einer Kolonne von 15 mm Durchmesser - erreichen. Die Höhe eines theoretischen Bodens HETP beträgt unter diesen Bedingungen etwa 2,5 cm. Es ist also eine Gesamtlänge von

$L = 46$ m

notwendig, die zweckmäßigerweise auf mehrere Kolonnen geringerer Länge aufzuteilen ist.

Für eine geringere Produktmenge ist unter den berechneten optimalen Bedingungen ein noch geringerer Durchsatz notwendig. Bei sehr kleinen Durchsätzen treten aber leicht Schwierigkeiten bei der thermischen Isolierung der Trennsäule auf. Es ist dann zweckmäßig, größere Durchsätze und damit größere Rückflußverhältnisse zu wählen. Die Kolonne kann dann entsprechend kürzer sein.

Die Einstellzeit bis zum Erreichen des stationären Zustandes läßt sich nach COHEN [35] berechnen. Zu einer groben Abschätzung gelangt man auf folgende Weise: Während der Einstellzeit muß das Konzentrationsprofil in der Kolonne aufgebaut werden. Die dazu erforderliche Menge m des schweren Isotops ist gegeben durch

$$m = \int_0^L h(x - x^u)\,dz .$$

Dabei ist h der Betriebsinhalt der Kolonne pro Längeneinheit, z die Längenkoordinate in senkrechter Richtung, x die Konzentration des schweren Isotops an der Stelle z, x^u die Blasenkonzentration und L die Kolonnenlänge. Für nicht zu große Anreicherungsfaktoren gilt angenähert

$$m = h \cdot L \, \frac{x^o - x^u}{2} .$$

Dabei ist x^o die Kopfkonzentration. Der Transport τ_o des schweren Isotops in die Kolonne ist zur Zeit $t = 0$

$$\tau_o = D x^u (\alpha - 1).$$

τ nimmt bei Annäherung an den stationären Zustand ab. Setzt man für den mittleren Transport $\overline{\tau} = \tau_o/2$, so erhält man für die Einstellzeit t_E etwa

$$t_E = \frac{m}{\overline{\tau}} = \frac{h \cdot L (x^o - x^u)}{D \cdot x^u (\alpha - 1)} .$$

Für kleine Konzentrationen x^o und x^u ist $x^o = q \cdot x^u$, also

$$t_E = \frac{h \cdot L \,(q-1)}{D\,(\alpha - 1)} .$$

Nach [29] ist für eine Kolonne mit dem Durchmesser 15 mm mit Helipak-Füllkörpern etwa h = 0,18 cm^3/cm. Mit den berechneten Werten L = 46 m, D = 140 cm^3/h und mit q = 2, α = 1,00065 wird

$$t_E = 300 \text{ d}.$$

3.322 Mehrstufige Kaskade

Die nach 3.321 für eine einstufige Anlage erforderliche Kolonnenlänge von 46 m macht es unmöglich, die Anlage tatsächlich als eine einzige Kolonne zu bauen. Man wird daher die Gesamtlänge unterteilen und mehrere Kolonnen hintereinander betreiben. Man kann diese Kolonnen so betreiben wie Teile einer einzigen Kolonne, also alle mit dem gleichen Rückflußverhältnis. Es besteht aber auch die Möglichkeit, nicht nur die Anlage als Ganzes sondern auch jeden einzelnen Abschnitt entsprechend den Überlegungen in 3.321 optimal zu betreiben. Nach COHEN [35] betreibt man dazu jede einzelne Stufe entsprechend dem Quadratwurzeltheorem $\ln q_{so} = 2\varepsilon L_s = 2 \cdot \ln q_s$ [+]. Der Index bezeichnet hier und im folgenden die Stufennummer. Bei gegebener Gesamtanreicherung q und gegebener Stufenzahl läßt sich danach die optimale Betriebsweise berechnen. Formeln findet man bei COHEN [35].

Als Beispiel soll wie in 3.321 eine Anlage berechnet werden, mit der ^{30}Si auf das Doppelte angereichert werden kann. Wählt man vier Stufen und für jede Stufe die gleiche Ko-

[+] Das Quadratwurzeltheorem liefert nach COHEN einen umso besseren Wert für das optimale ψ, je kleiner q_s ist. Für die Abschnitte einer unterteilten Kolonne erhält man also bessere Werte als für die gesamte Kolonne.

lonnenlänge, so wird $q_s = \sqrt[4]{q} = \sqrt[4]{2} = 1{,}19$, $\ln q_s = 0{,}175$. Die Länge L_s einer Stufe ist dann

$$L_s = \ln q_s/\varepsilon = 13{,}5 \text{ m}.$$

Die Konzentrationen x^s am Zulaufende jeder einzelnen Stufe s sind durch x^f und q_s gegeben ($x^f = x^1$ = Ausgangskonzentration). Es müssen noch die Rückflußverhältnisse R_s bzw. die Größen $\psi_s = 1/R_s(\alpha-1)$ bestimmt werden. Nach COHEN [35] ist die Konzentrationsverteilung in einer mehrstufigen Kaskade implizit gegeben durch

$$\ln q_{so} - 2\varepsilon L_s = \frac{1}{1+\psi_s} \cdot \ln \frac{x^{s+1} - \psi_s (x^p - x^{s+1})}{x^s - \psi_s (x^p - x^s)} .$$

Dabei ist x^p die Konzentration im Produkt der Anlage. Da alle anderen vorkommenden Größen bereits bekannt sind, lassen sich aus dieser Gleichung die ψ_s berechnen. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

s	1	2	3	4
x^s	0,031	0,0369	0,0440	0,0523
ψ_s	0,59	0,90	1,60	4,20
$R_s = 1/\psi_s(\alpha-1)$	1600	1100	960	370
$2\varepsilon L_s/\psi_s$	0,503	0,359	0,219	0,083

Tab. 5 Betriebsparameter einer vierstufigen Destillationsanlage zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte.

In 3.321 war die einstufige Anlage so ausgelegt worden, daß der Ausdruck $2\varepsilon L/\psi$ zum Minimum wurde. Bei der vierstufigen Anlage ist die vergleichbare Größe $\sum_{s=1}^{4} 2\varepsilon L_s/\psi_s$. Der Zahlenwert, der sich aus Tab.5 ergibt, ist

$$\sum_{s=1}^{4} 2\varepsilon L_s/\psi_s = 1{,}28,$$

während für die einstufige Anlage gilt

$$2\varepsilon L/\psi = 1{,}58.$$

Der Wert für die vierstufige Anlage ist um etwa 20% geringer als der für die einstufige. Die vierstufige Anlage ist der einstufigen also in dieser Hinsicht deutlich überlegen. Diese Überlegenheit läßt sich allerdings nur ausnutzen, wenn die geforderten Produktmengen nicht zu klein sind. Aus Tab. 5 kann man entnehmen, daß in der letzten Stufe ein Rückflußverhältnis $R_4 = 370$ erforderlich ist. Bei einer Produktmenge von $P = 1$ g/d = 1,6 cm³/d (s. 3.321) wird also der Durchsatz in der letzten Stufe $D_4 = 2\%$ cm³/h. Ein so geringer Durchsatz läßt sich aber nur schwer realisieren. An die thermische Isolierung der Trennsäule müssen dann sehr hohe Anforderungen gestellt werden, da sonst die durch Wärmeverluste verdampfte oder kondensierte Substanzmenge mit dem Durchsatz vergleichbar wird. Man muß also notgedrungen zu höheren Rückflußverhältnissen übergehen. Die letzte Stufe kann dann etwas kürzer sein, sie wird aber nicht mehr optimal betrieben. Der Wert $\sum_{s=1}^{4} 2\varepsilon L_s/\psi_s$ wird also wieder größer. Die theoretisch vorhandene Überlegenheit der vierstufigen Anlage läßt sich erst bei größeren Produktmengen ausnutzen.

3.33 RAYLEIGH-Destillation

Die in 3.32 berechneten kontinuierlich arbeitenden Anlagen lassen sich nur bei nicht zu geringen Produktmengen P betreiben (etwa $P > 1$ g/d). Für geringere Produktionsgeschwindigkeiten ist eine andere Betriebsweise vorzuziehen. Man betreibt die Anlage dann zweckmäßigerweise nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation [47], d.h. man destilliert von einer bestimmten Menge Ausgangssubstanz einen großen Teil ab, der an der gewünschten Komponente abgereichert ist. Im Rückstand lassen sich so bei geeigneter Prozeßführung große Anreicherungen erzielen. Da die

schweren Siliziumisotope bei der Destillation von Methylsilan am Kopf angereichert werden, muß dazu eine Abtriebssäule verwendet werden, bei der sich am Kopf ein Vorratsgefäß befindet, während am unteren Ende der Kolonne abgenommen wird (vgl. 3.2).

Die Konzentrationsverschiebung im Rückstand läßt sich leicht mit einer Materialbilanz ermitteln (vgl. z.B. [34]). Die Menge im Vorratsgefäß sei M, der Molenbruch des Isotops ^{30}Si im Vorratsgefäß sei x_3^o und in der Blase x_3^u +). Bei einer Abnahme der Menge dM am unteren Ende gilt dann

$$x_3^u \cdot dM = d(M \cdot x_3^o) = M \cdot dx_3^o + x_3^o \cdot dM,$$

$$\frac{dM}{M} = \frac{dx_3^o}{x_3^u - x_3^o} .$$

Die Gleichung läßt sich integrieren, wenn man die Anfangswerte vorgibt. Die Ausgangsmenge sei M_o, der Molenbruch darin x_3^f. Dann ist

$$\ln \frac{M}{M_o} = \int_{x_3^f}^{x_3^o} \frac{dx_3^o}{x_3^u - x_3^o}$$

Bei dieser Behandlung ist der Betriebsinhalt der Trennsäule vernachlässigt worden, M darf also nicht zu klein werden.

Für kleine Konzentrationen x_3^o und x_3^u ist (vgl. 3.31)

$$x_3^o = q \cdot x_3^u .$$

Das Integral läßt sich damit auswerten. Für q = 1,08 (etwa maximale Anreicherung mit der großen Kolonne) ist die Abhängigkeit der Konzentration x_3^o im Rückstand von $\Theta = M/M_o$ in Abb.18 aufgetragen. Es ist dabei $x_3^f = 0{,}031$

+) Im folgenden soll nur das Isotop ^{30}Si betrachtet werden. Die Anreicherung des Isotops ^{29}Si geht daneben entsprechend dem Verhältnis der Trennfaktoren auch vor sich. Vgl. [39,48].

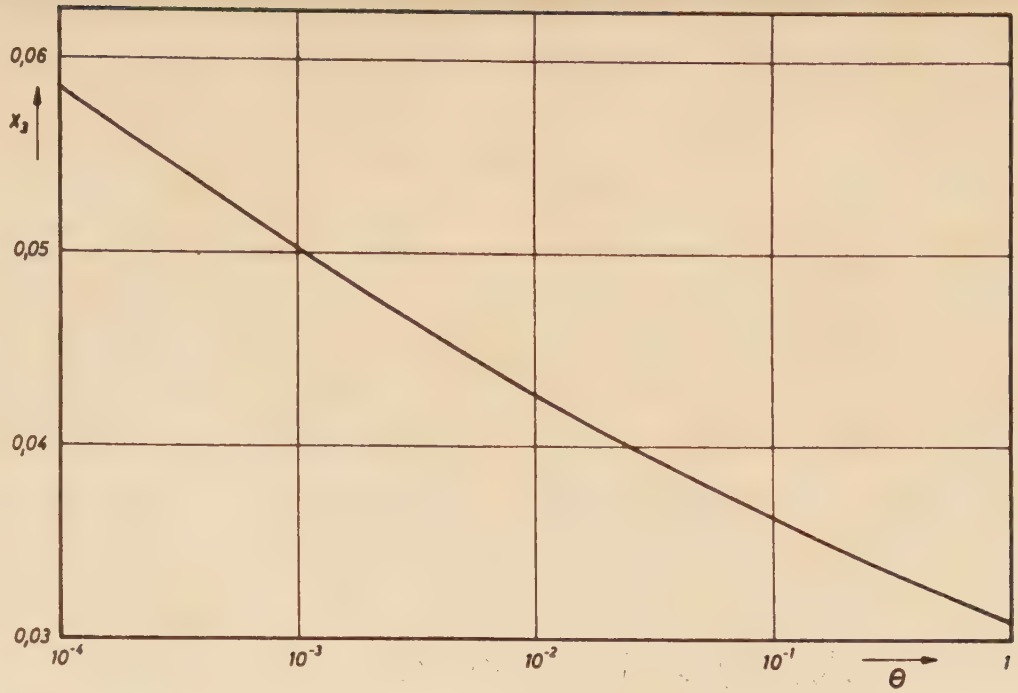


Abb.18 Konzentration x_3 im Rückstand bei der RAYLEIGH-Destillation in Abhängigkeit von Θ, q = 1,08.

gesetzt worden (natürliches Vorkommen). Für eine Verdoppelung der Konzentration des ^{30}Si muß man danach etwa bis auf den 10^4-ten Teil abdestillieren. Bei einer Ausgangsmenge von M_o = 1,5 l ist dann M = 0,15 cm^3. Ein solcher Prozeß ist praktisch undurchführbar. Außerdem kann bei so geringen Werten für M der Betriebsinhalt der Säule nicht mehr vernachlässigt werden, die obige Formel ist also gar nicht mehr anwendbar.

Man muß daher versuchen, den Prozeß des Abdestillierens in mehrere Stufen zu unterteilen. Die dabei in den letzten Stufen abdestillierte, abgereicherte Substanz ist im Verhältnis zu den vorhergehenden Stufen schon angereichert, man kann sie also an passender Stelle wieder eingeben. Die einzelnen Stufen werden dann nach Abb.19 miteinander gekoppelt. Die in Stufe s angereicherte Substanz wird als Ausgangssubstanz in Stufe s+1 eingegeben, die in Stufe s

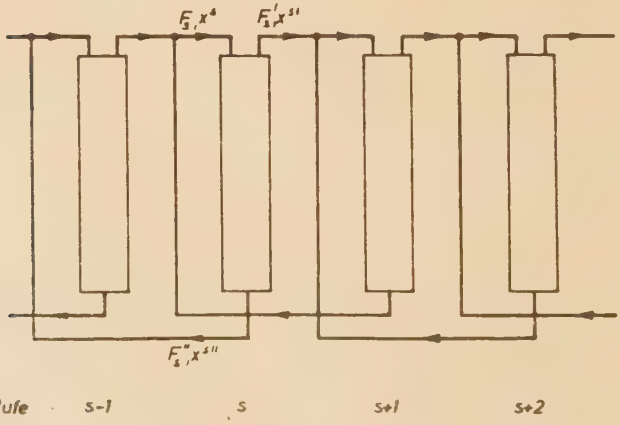


Abb.19 Schema einer mehrstufigen Anlage für die RAYLEIGH-Destillation.

abgereicherte Substanz zur Ausgangssubstanz der Stufe s-1 zurückgeführt. Die in die Stufe s eingeführte Menge sei F_s, die angereicherte Menge $F'_s = \Theta_s \cdot F_s$ und die abgereicherte Menge $F''_s = (1-\Theta_s) \cdot F_s$, die entsprechenden Molenbrüche x^s, $x^{s'}$ und $x^{s''}$. Da die RAYLEIGH-Destillation ihrer Natur nach ein diskontinuierliches Verfahren ist, sind die Größen F_s, F'_s und F''_s nicht als stetige Flüsse zwischen den einzelnen Stufen aufzufassen. Sie geben vielmehr die Stoffmengen an, die zwischen den einzelnen Stufen ausgetauscht werden müssen. In jeder Stufe läuft dann folgender Prozeß ab: Die Stoffmenge F_s wird eingegeben und auf den Bruchteil Θ_s abdestilliert. Der Rückstand F'_s wird in die nächste Stufe eingegeben, das Destillat F''_s in die vorherige Stufe. Es ist nicht erforderlich, daß für jede einzelne Stufe wirklich eine Kolonne vorhanden ist. Prinzipiell kann man die Folge der einzelnen Prozeßstufen nacheinander in einer einzigen Kolonne ablaufen lassen. Die zurückzuführenden Mengen F''_s müssen dann vom vorhergehenden Durchlaufen des Prozesses vorhanden sein, sie werden an der entsprechenden Stelle eingesetzt.

Kaskaden in der Art der Abb.19 sind ausführlich bei COHEN [35] behandelt worden. Wenn man Rückmischung an den Zulaufstellen der einzelnen Stufen vermeiden will, muß gelten

$$x^s = x^{s-1\prime} = x^{s+1\prime\prime}.$$

Mit einer Massenbilanz folgt daraus

$$\Theta_s = \frac{1+\beta_s v_s}{(1+\beta_s)(1+v_s)} .$$

(vgl. [35]). Dabei ist $v_s = x^s/(1-x^s)$ und $\beta_s = v'_s/v_s$ der Anreicherungsfaktor einer Stufe. Für $x^s \ll 1$ gilt $v_s \approx x^s$, also

$$\Theta_s = \frac{1+\beta_s x^s}{(1+\beta_s)(1+x^s)} .$$

Der Anreicherungsfaktor β_s hängt im Falle der RAYLEIGH-Destillation noch von Θ_s ab. Für kleine Werte von q_s-1

gilt nach COHEN [35]

$$\beta_s = 1 + \left(\frac{1}{q_s} - 1\right) \cdot \ln \Theta_s .$$

Diese beiden Gleichungen für β_s und Θ_s haben für die vorkommenden Werte $1{,}0 < q_s < 1{,}08$ und $0{,}031 \leq x^s \leq 0{,}062$ (Verdoppelung der Konzentration des ^{30}Si) Lösungen mit $0{,}48 \leq \Theta_s < 0{,}50$. Es wird daher für alle Stufen

$$\Theta_s = 0{,}5$$

gewählt, in jeder Stufe wird die Füllung bis auf die Hälfte abdestilliert. Die geringe Abweichung vom idealen Wert ist nach COHEN ohne Bedeutung. Die für $\Theta_s = 0{,}5$ erforderlichen Austauschmengen F_s, F'_s und F''_s sind am besten nach Abb.20 zu ermitteln. Die Austauschmengen sind dort angegeben als Vielfache der Produktmenge M. Die Stufenzahl ist m.

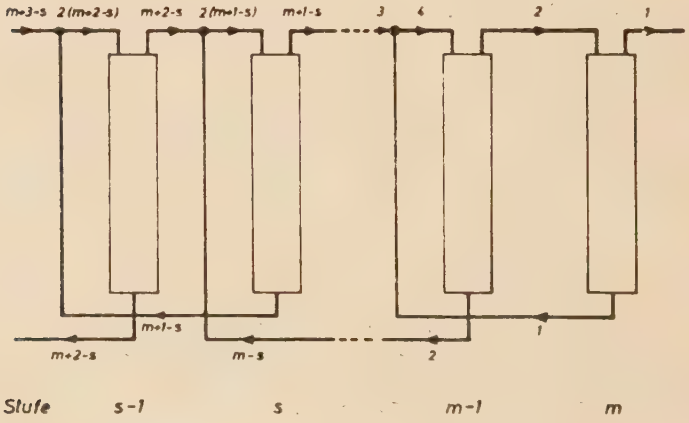


Abb.20 Mehrstufige Anlage für die RAYLEIGH-Destillation mit $\Theta_s = 0{,}5$. An den Pfeilen ist jeweils das Verhältnis der notwendigen Austauschmengen zur Produktmenge M angegeben.

Der in einer Stufe erreichbare Anreicherungsfaktor β_s hängt jetzt nur noch von q_s, dem Anreicherungsfaktor der Kolonne, ab. q_s wiederum hängt bei gegebener Kolonne im wesentlichen nur vom reziproken Rückflußverhältnis $r_s = 1/R_s$ ab. Es gilt

$$\ln \beta_s = -\delta \frac{1-\exp(-n(r_s+\delta))}{r_s+\delta} \cdot \ln \Theta_s .$$

Mit den Daten der großen Kolonne, Bodenzahl n = 130, $1+\delta = \alpha_3 = 1{,}00065$ und $\Theta_s = 0{,}5$ ergeben sich die Werte der Tabelle 6.

r_s	0,0200	0,0135	0,0090	0,0059	0,0034	0,0014
R_s	50	74	111	170	294	715
q_s	1,030	1,040	1,050	1,060	1,070	1,080
β_s	1,0202	1,0267	1,0330	1,0392	1,0453	1,0513

Tab.6 Anreicherungsfaktoren β_s in einer Stufe der RAYLEIGH-Destillation für verschiedene Rückflußverhältnisse R_s in der Kolonne. Bodenzahl n = 130, $\alpha = 1{,}00065$, $\Theta_s = 0{,}5$.

Der Zeitaufwand für eine bestimmte Produktmenge M wird bestimmt durch die in Abb.20 nach links gerichteten Austauschmengen F_s'', denn in der Stufe s muß die Menge F_s'' abdestilliert werden. Die dazu notwendige Zeit ist

$$t_s = \frac{F_s''}{D_s \cdot r_s} = M \cdot \frac{K_s}{D_s \cdot r_s} .$$

Dabei ist D_s der Durchsatz, mit dem die Kolonne in der Stufe s betrieben wird, r_s das zugehörige reziproke Rückflußverhältnis und $K_s = F_s''/M$. Läßt man alle Prozeßstufen nacheinander in einer einzigen Kolonne ablaufen, so ist der gesamte Zeitbedarf für die Erzeugung der Menge M

$$t = \sum_{s=1}^{m} t_s = M \sum_{s=1}^{m} \frac{K_s}{D_s \cdot r_s} .$$

Sind mehrere Kolonnen vorhanden, so ist ein entsprechender Bruchteil dieser Zeit notwendig. Auf jeden Fall betreibt man aber die Anlage optimal, wenn die Zeit t für gegebenes M zum Minimum wird. Nach Abb.20 ist $K_s = m+1-s$. Wählt man D_s in jeder Stufe konstant, $D_s = D$, so ist

$$t = \frac{M}{D} \cdot B$$

mit

$$B = \sum_{s=1}^{m} \frac{m+1-s}{r_s} \quad .$$

Es ist also das Minimum von B aufzusuchen. Als Nebenbedingung gilt dabei

$$\sum_{s=1}^{m} \ln \beta_s = \ln q = \text{const.}$$

Dabei ist β_s der Anreicherungsfaktor in der Stufe s, der nach obiger Formel vom Rückflußverhältnis R_s abhängt. q ist der geforderte Anreicherungsfaktor des gesamten Prozesses. Variiert werden dürfen die reziproken Rückflußverhältnisse r_s und die Stufenzahl m.

Hält man zunächst m fest und variiert nur die r_s, so läßt sich das Problem nach der Methode der LAGRANGEschen Multiplikatoren lösen. Es ergeben sich folgende Gleichungen

$$-\frac{m+1-s}{r_s^2} + \lambda \cdot \delta \frac{\exp(-n(r_s+\delta))(1+n(r_s+\delta))-1}{(r_s+\delta)^2} = 0 \qquad s = 1,2,\ldots,m$$

$$\sum_{s=1}^{m} \delta \frac{1-\exp(-n(r_s+\delta))}{r_s+\delta} = 1$$

Dabei ist für den Gesamtanreicherungsfaktor q der Wert 2 eingesetzt worden, d.h. es soll ein Produkt mit dem doppelten Gehalt an ^{30}Si erzeugt werden. Aus den obigen m+1 Gleichungen lassen sich die m+1 Unbekannten r_s und λ bestimmen[+]. Die Variation der Stufenzahl m wird erst jetzt

[+] Die numerischen Rechnungen wurden mit der Rechenanlage IBM 7040 der AVA, Göttingen, ausgeführt.

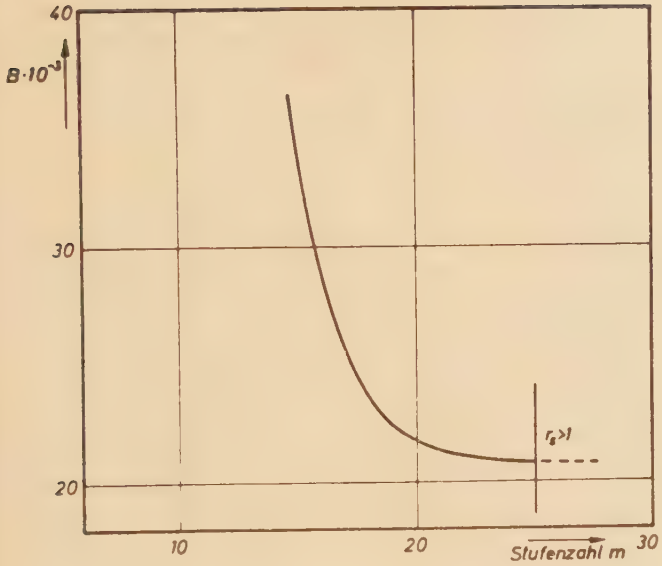


Abb.21 Diagramm zur Ermittlung der optimalen Betriebsweise einer Anlage zur Anreicherung von ^{30}Si nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation.

ausgeführt, indem man das obige Gleichungssystem für verschiedene Werte von m löst und jeweils $B = \sum_{s=1}^{m} (m+1-s)/r_s$ berechnet. Trägt man B gegen m auf, so erhält man Abb.21. Für die Rechnung ist n = 130 und δ = 0,00065 gesetzt. Der geringste Wert von B wird für m = 25 erreicht, $B_{min} = 2{,}08 \cdot 10^4$. Für größere Stufenzahlen m gibt das obige Gleichungssystem Lösungen mit $r_s > 1$ in den ersten Stufen. So hohe Entnahmegeschwindigkeiten sind aber nicht mehr sinnvoll, da die ersten Stufen dann zur Anreicherung praktisch nichts mehr beitragen. Außerdem nimmt B für größere m

nicht mehr weiter ab, auch wenn man formal mit den hohen Werten für r_s rechnet.

Die reziproken Rückflußverhältnisse r_s, die Anreicherungsfaktoren β_s und die Konzentrationen $x^{\S}$ in der Stufe s sind in Tab.7 und in Abb.22 für den optimalen Prozeß mit 25 Stufen in Abhängigkeit von s zusammengestellt. Die erreichbare Produktionsgeschwindigkeit P ist

$$P = M/t = D/B.$$

Mit der in 3.2 beschriebenen Kolonne läßt sich ein Durchsatz von D = 500 cm^3/h erreichen. Mit dem obigen Wert von $B = 2{,}08 \cdot 10^4$ ergibt sich

$$P = 24 \cdot 10^{-3}\ cm^3/h = 0{,}57\ cm^3/d = 210\ cm^3/Jahr.$$

Dieser Wert ist natürlich ebensowenig wie die Austauschmengen F_s eine kontinuierliche Größe, P ist lediglich der mittlere Wert für den ganzen diskontinuierlichen Prozeß. Stehen mehrere Kolonnen zur Verfügung, kann ein entsprechendes Vielfaches dieser Menge erzeugt werden.

Bei der praktischen Ausführung des beschriebenen optimalen Prozesses mit der in 3.2 beschriebenen großen Kolonne tritt eine Schwierigkeit auf: Das Vorratsgefäß dieser Kolonne hat einen Inhalt von 1500 cm^3. Beim Abdestillieren mit $\Theta_s = 0{,}5$ in allen Stufen würde ein einmaliges Durchlaufen des Prozesses 750 cm^3 Produkt liefern. Bei einer Produktionsgeschwindigkeit von 210 cm^3/Jahr würde also ein Durchlaufen mehrere Jahre dauern. Ein geringerer Einsatz als 1500 cm^3 in den letzten Stufen ist bei der großen Kolonne nicht zu empfehlen, da sonst der Betriebsinhalt der Trennsäule (etwa 300 cm^3 [29]) im Verhältnis zum Vorrat zu groß wird. Die Trennung würde dadurch schlechter werden. Bei einer Anlage mit mehreren Kolonnen ist die Produktionsgeschwindigkeit P größer, die große Einsatzmenge stört daher weniger. Will man dennoch die Dauer eines Durchlaufs abkürzen, kann man für die letzten Stufen des Prozesses

s	r_s	$\ln\beta_s$	$x^{s'}$
1	0,04305	0,01027	0,03132
2	0,03489	0,01255	0,03172
3	0,03032	0,01429	0,03217
4	0,02710	0,01580	0,03268
5	0,02460	0,01717	0,03325
6	0,02254	0,01847	0,03387
7	0,02078	0,01972	0,03454
8	0,01924	0,02094	0,03528
9	0,01785	0,02215	0,03607
10	0,01659	0,02335	0,03692
11	0,01543	0,02455	0,03784
12	0,01435	0,02576	0,03882
13	0,01333	0,02699	0,03988
14	0,01237	0,02823	0,04103
15	0,01144	0,02952	0,04226
16	0,01055	0,03084	0,04358
17	0,00969	0,03221	0,04501
18	0,00884	0,03364	0,04654
19	0,00801	0,03514	0,04831
20	0,00718	0,03675	0,05001
21	0,00634	0,03847	0,05198
22	0,00548	0,04037	0,05412
23	0,00457	0,04251	0,05647
24	0,00358	0,04503	0,05907
25	0,00241	0,04830	0,06200

Tab.7 Betriebsparameter eines 25-stufigen Prozesses zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation. Durchsatz D konstant in allen Stufen.

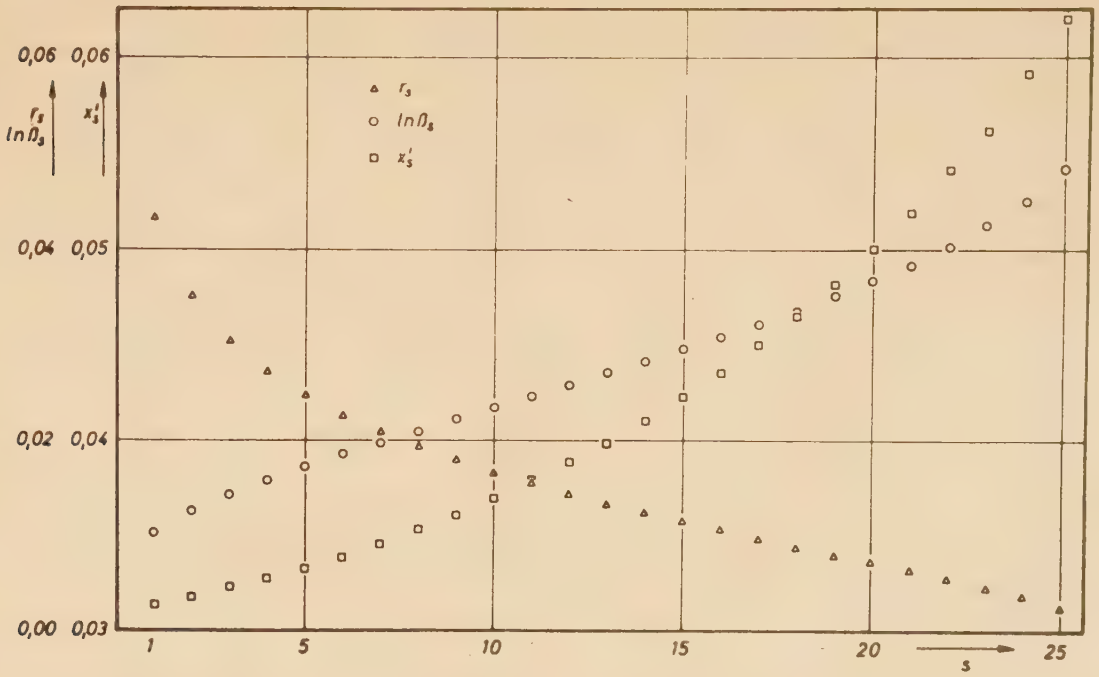


Abb.22 **Betriebsparameter eines 25-stufigen Prozesses zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation. Durchsatz D für alle Stufen konstant.**

eine Kolonne mit geringerem Durchmesser, also geringerem Betriebsinhalt, verwenden. Man kann dann mit kleineren Mengen in den letzten Stufen arbeiten. Der erzielbare Durchsatz ist in diesen Stufen geringer, der Zeitaufwand entsprechend größer. Die letzten Stufen liefern aber nur einen geringen Beitrag zum Gesamtzeitbedarf, da die F''_s hier am geringsten sind. Bei der Optimierung ist gegenüber der oben angegebenen Rechnung nur der Durchsatz D_s in den letzten Stufen zu verringern.

Ein Beispiel soll für diesen Fall angegeben werden. Wählt man für die letzten Stufen eine Kolonne mit dem halben Durchmesser, so muß in diesen Stufen mit D/4 anstelle von D gerechnet werden. Wenn insgesamt vier Kolonnen für die Anlage vorgesehen sind, müssen soviele Prozeßstufen in dieser letzten Kolonne abgewickelt werden, daß etwa ein Viertel des gesamten Zeitbedarfs auf diese Stufen entfällt. Die übrigen Stufen werden auf die anderen drei Kolonnen verteilt. So können stets alle Kolonnen ausgenutzt werden.Die Rechnung verlauft analog zu der oben angegebenen. Es ergibt sich ein Optimum bei m = 27. Dabei muß die kleinere Kolonne für die letzten 7 Prozeßstufen eingesetzt werden. Die erreichbare Produktionsgeschwindigkeit ist

$$P = 68 \cdot 10^{-3}\ cm^3/h = 1{,}64\ cm^3/d = 600\ cm^3/Jahr.$$

Mit vier Kolonnen von 25 mm Durchmesser ließe sich mit konstantem Durchsatz in allen Stufen eine Produktionsgeschwindigkeit von 4·210 = 840 cm^3/Jahr erreichen. Der Unterschied kommt durch die Verwendung der kleineren Kolonne in den letzten Stufen zustande.

Die reziproken Rückflußverhältnisse r_s, die Anreicherungsfaktoren β_s und die Konzentrationen $x^{s'}$ sind in Abhängigkeit von s in Tab.8 und in Abb.23 für diesen Prozeß zusammen gestellt. In den letzten Stufen sind die r_s merklich größer, in den übrigen Stufen kleiner als in Abb.22.

s	r_s	$\ln\beta_s$	$x^{s'}$
1	0,02862	0,01505	0,03147
2	0,02622	0,01625	0,03199
3	0,02425	0,01738	0,03255
4	0,02255	0,01846	0,03315
5	0,02107	0,01951	0,03381
6	0,01974	0,02053	0,03451
7	0,01853	0,02154	0,03526
8	0,01743	0,02254	0,03606
9	0,01640	0,02354	0,03692
10	0,01544	0,02454	0,03784
11	0,01453	0,02555	0,03882
12	0,01367	0,02657	0,03986
13	0,01285	0,02760	0,04098
14	0,01206	0,02865	0,04217
15	0,01130	0,02973	0,04344
16	0,01056	0,03083	0,04480
17	0,00984	0,03197	0,04626
18	0,00913	0,03315	0,04782
19	0,00843	0,03438	0,04949
20	0,00773	0,03566	0,05129
21	0,03167	0,01373	0,05200
22	0,02255	0,01846	0,05296
23	0,01743	0,02254	0,05417
24	0,01367	0,02657	0,05563
25	0,01056	0,03083	0,05737
26	0,00773	0,03566	0,05946
27	0,00488	0,04176	0,06200

Tab.8 Betriebsparameter eines 27-stufigen Prozesses zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation. In den letzten sieben Stufen ist der Durchsatz ein Viertel des Durchsatzes der übrigen Stufen.

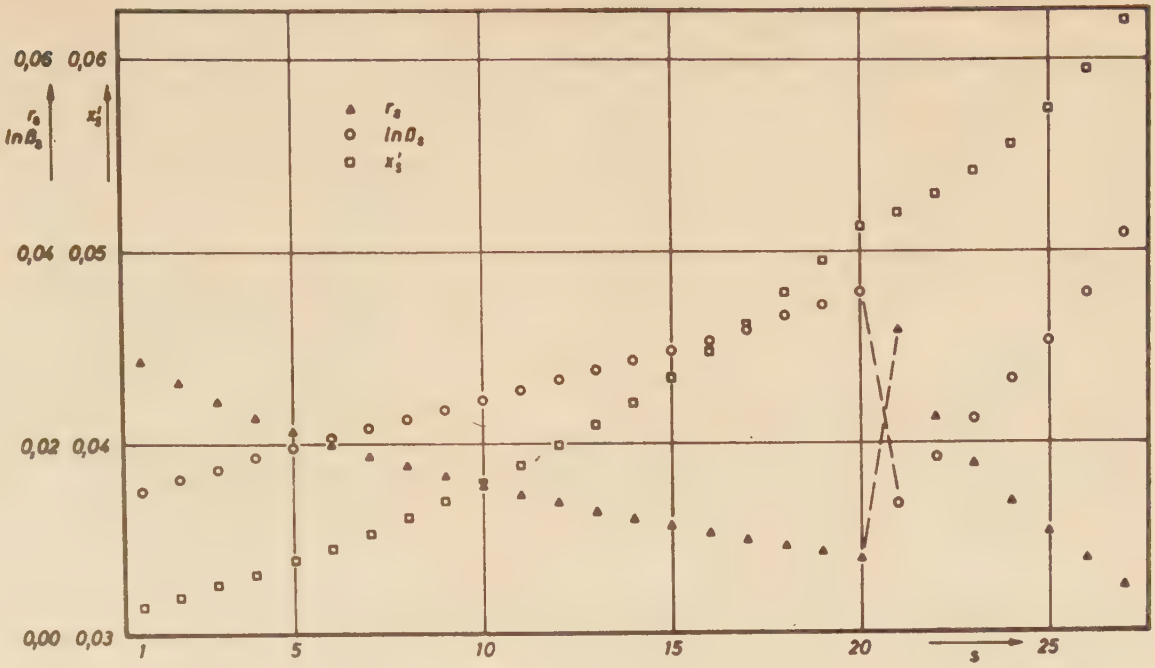


Abb.23 Betriebsparameter eines 27-stufigen Prozesses zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation. In den letzten sieben Stufen ist der Durchsatz ein Viertel des Durchsatzes der übrigen Stufen.

Die Ursache dafür ist der kleinere Durchsatz in den letzten Stufen. Der dadurch entstehende größere Zeitbedarf in diesen Stufen wird durch die größeren r_s teilweise ausgeglichen.

Abschließend soll die Leistung einer Anlage nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation mit der einer kontinuierlichen Anlage verglichen werden. Für eine kontinuierlich arbeitende Anlage zur Verdoppelung des Gehalts an ^{30}Si ist nach 3.321 ein Rückflußverhältnis von R = 2060 erforderlich. Mit einem Durchsatz von 500 cm^3/h ist die Produktionsgeschwindigkeit

$$P_{kont} = 5{,}8\ cm^3/d.$$

Die erforderliche Kolonnenlänge ist 46 m, das entspricht etwa 12 Kolonnen der für die Berechnung der RAYLEIGH-Destillation zugrunde gelegten Konstruktion. Mit 12 Kolonnen läßt sich nach der Methode der RAYLEIGH-Destillation nach obigen Berechnungen eine Produktionsgeschwindigkeit von

$$P_{Rayl} = 6{,}8\ cm^3/d$$

erreichen.

Der Vorteil der RAYLEIGH-Destillation gegenüber der kontinuierlich arbeitenden Anlage kommt in erster Linie dadurch zustande, daß die Anlage für die RAYLEIGH-Destillation in viele Stufen unterteilt ist, während die zum Vergleich herangezogene kontinuierlich arbeitende Anlage einstufig arbeitet. Nach der allgemeinen Kaskadentheorie [35] arbeitet aber eine einstufige Anlage immer unwirtschaftlicher als eine vergleichbare mehrstufige(s. 4.32). Der Vorteil liegt also nicht in der Methode .

4 Thermodiffusion

Versuche zur Trennung der Siliziumisotope durch Thermodiffusion sind von DEVYATIKH und BORISOV[7] ausgeführt worden. Sie verwendeten gasförmiges Monosilan in einem Ringspalttrennrohr. Bei einer wirksamen Trennlänge von 1 m, einer Spaltweite von 2 mm lag das Maximum der Anreicherung bei einem Druck von 1,8 atm.

Da Methylsilan thermisch nicht sehr stabil ist [28], wurde in der vorliegenden Untersuchung ebenfalls ein Ringspalttrennrohr verwendet. Nach JONES und FURRY [40] ist diese Trennrohrart immer dann vorzuziehen, wenn der Temperatur der heißen Wand durch thermische Instabilität der zu trennenden Substanzen enge Grenzen gesetzt sind, weil dann einer der Hauptvorteile der Drahttrennrohre, nämlich ihre höhere Temperatur der heißen Wand, nicht ausgenutzt werden kann. Bei gleicher Temperaturdifferenz ist aber der Transport an angereicherter Substanz wegen des annähernd linearen Temperaturgefälles in einem Ringspalttrennrohr größer als in einem Drahttrennrohr.

4.1 Aufbau des Trennrohres

Ein Schnitt durch das verwendete Trennrohr ist in Abb.24 dargestellt. Das äußere Rohr (1) hat einen Innendurchmesser von 42 mm. Die Spaltweite beträgt 3,5 mm, die wirksame Trennlänge 100 cm. Das innere Rohr (2) wird von Kühlwasser durchflossen. Der Einsatz (3) sorgt dafür, daß das Kühlwasser rasch durch den engen Spalt zwischen Innenrohr und Einsatz an der Wandung von (2) entlangströmt. So wird für eine intensive und gleichmäßige Kühlung des Innenrohres gesorgt. Die unterschiedliche Längenausdehnung von Innen- und Außenrohr infolge ihrer unterschiedlichen Temperaturen im Betrieb macht bei der gewählten Anordnung

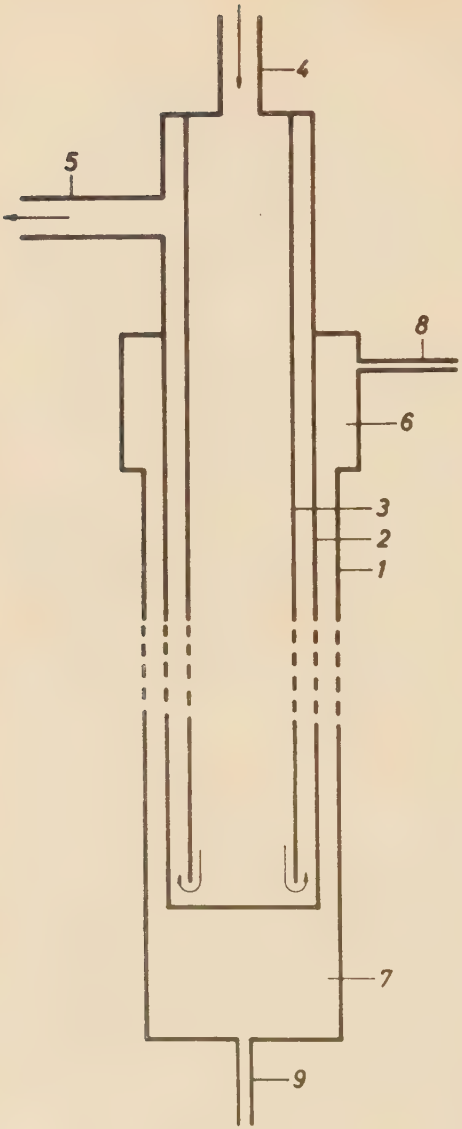


Abb.24 Trennrohr. 1 beheiztes äußeres Rohr, 2 gekühltes inneres Rohr, 3 Einsatz zur Umleitung des Kühlwassers, 4 Kühlwassereinlaß, 5 Kühlwasserauslaß, 6 oberer Vorratsbehälter, 7 unterer Vorratsbehälter, 8, 9 Entnahmekapillaren.

keinerlei Schwierigkeiten, da Innen- und Außenrohr nur an ihrem oberen Ende miteinander verlötet sind; das untere Ende des Innenrohres hängt frei. Aufgesetzte spitze Edelstahlstifte sorgen für einwandfreie Zentrierung. Das Außenrohr (1) wird durch eine elektrische Heizwicklung aufgeheizt. Diese Wicklung ist sehr sorgfältig angebracht worden, damit Temperaturinhomogenitäten vermieden werden, die zu großen Störungen der Trennung führen würden [40, 43,44]. Kleine Unregelmäßigkeiten werden durch das gut wärmeleitende Messingrohr ausgeglichen. An beiden Enden des Ringspaltes ist je ein Vorratsbehälter (6) und (7) von 40 cm^3 Inhalt angebracht. Durch die Kapillaren (8) und (9) können Proben entnommen werden.

Die Schaltung des Heizkreises zeigt Abb.25. G (Grundlast) und Z (Zusatzlast) sind zwei getrennte Heizwicklungen auf dem Trennrohr. Die Temperatur des äußeren, geheizten Rohres wird mit einem Thermoelement gemessen. Über einen Fallbügelregler mit dem Kontakt b wird die Zusatzlast Z so

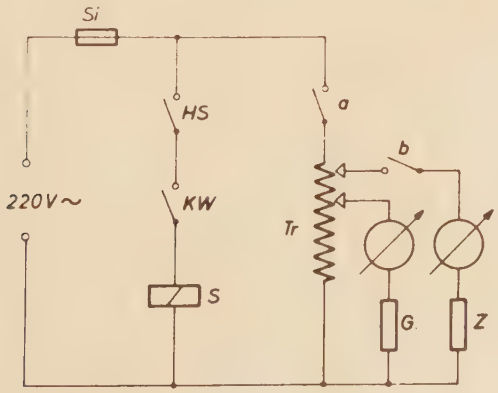


Abb.25 Heizkreis des Trennrohres. Erläuterungen im Text.

gesteuert, daß die Temperatur der heißen Wand konstant gehalten wird. Die Spannungen für die beiden Heizwicklungen G und Z können mit dem Regeltransformator Tr mit zwei getrennten Abgriffen einzeln eingestellt werden. HS ist der Hauptschalter der Trennrohrheizung, KW ein Kontakt an einem Wasserdruckschalter, der bei Ausfall des Kühlwassers das Schaltschütz S abfallen läßt. Über den Kontakt a an S wird dann die gesamte Heizung abgeschaltet.

4.2 Messungen

Zur Ermittlung der maximal zulässigen Temperatur der heißen Wand wurden zunächst einige Vorversuche ausgeführt. Das Trennrohr wurde bei verschiedenen Temperaturen mit Methylsilan betrieben. Nach einigen Stunden wurden Proben des Trennrohrinhalts gaschromatographisch analysiert. Bei Temperaturen über 250°C konnte u.a. Methan nachgewiesen werden. Außerdem stieg der Druck im Trennrohr im Laufe der Zeit an. Beide Effekte weisen deutlich auf einen Zerfall des Methylsilan hin. Für die Trennversuche wurde daher eine Temperatur der heißen Wand von 240°C gewählt.

Nach der Theorie [40,43] ist eine starke Abhängigkeit der Anreicherungsfaktoren vom Druck zu erwarten. Es wurden daher Messungen bei mehreren Drucken ausgeführt. Die Zeit bis zur Einstellung des stationären Zustandes läßt sich nach [40] abschätzen, sie beträgt etwa 1 h. Vorsichtshalber wurden die Proben jeweils erst nach etwa 3 h abgenommen. Die Analyse erfolgte nach dem in 2.3 beschriebenen Verfahren mit dem Massenspektrometer. Die Ergebnisse sind in Tab.9 und in Abb.26 zusammengestellt. Angegeben sind die Anreicherungsfaktoren q_2 (^{29}Si) und q_3 (^{30}Si) in Abhängigkeit vom Druck p.

Nach JONES und FURRY [40] gilt

$$\log q = \frac{a \cdot p^2}{1 + b \cdot p^4} .$$

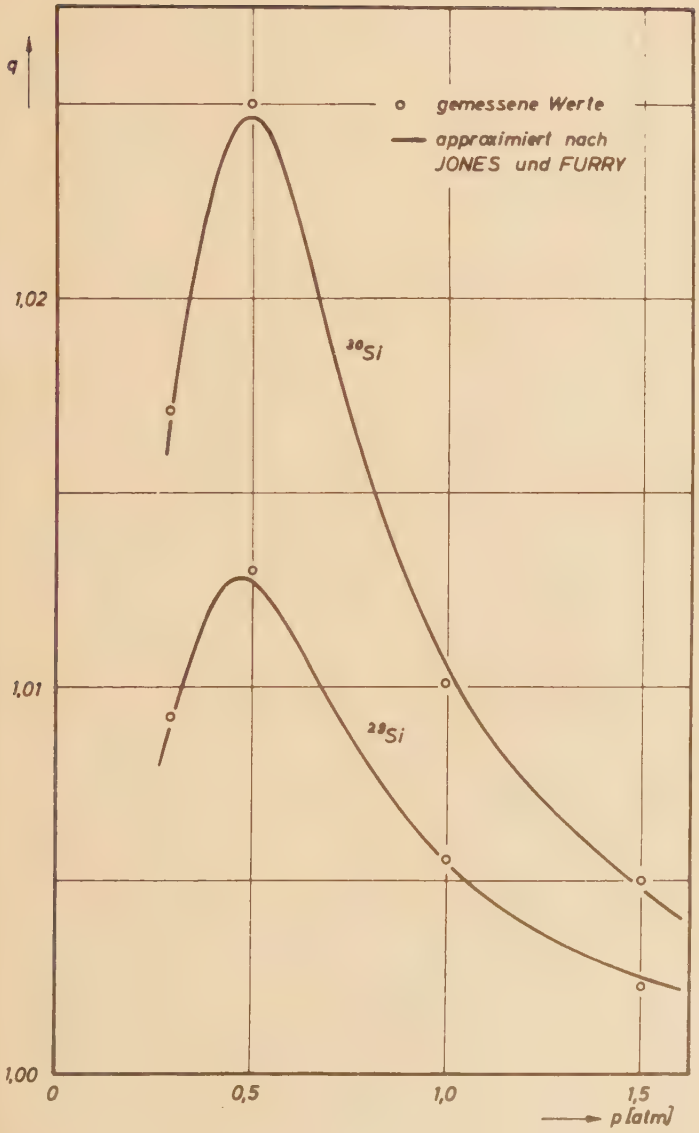


Abb.26 Anreicherungsfaktoren im Trennrohr im stationären Zustand ohne Entnahme.

p [atm]	0,3	0,5	1,0	1,5
q_2 (^{29}Si)	1,0091	1,0133	1,0054	1,0024
q_3 (^{30}Si)	1,0172	1,0250	1,0100	1,0051
p^4 [atm^4]	0,0081	0,0625	1,00	5,06
$p^2/\log q_2$ [atm^2]	22,9	43,7	424,0	2150
$p^2/\log q_3$ [atm^2]	12,2	23,4	232,0	1025

Tab.9 Anreicherungsfaktoren im Trennrohr im stationären Zustand ohne Entnahme.

Dabei sind a und b Konstanten, die aus den Eigenschaften des Arbeitsgases, den Kolonnenabmessungen und den Arbeitstemperaturen berechnet werden können. Trägt man $p^2/\log q$ gegen p^4 auf, sollte sich also eine Gerade ergeben, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt a und b ermittelt werden können. Aus Abb.27 ergibt sich für die vorliegenden Messungen

$$\log q_2 = \frac{0{,}0505 \cdot p^2}{1 + 20{,}6 \cdot p^4} ,$$

$$\log q_3 = \frac{0{,}0953 \cdot p^2}{1 + 20{,}1 \cdot p^4} \qquad (p \text{ in atm}).$$

Nach JONES und FURRY [40] lassen sich die Konstanten a und b für ein binäres System berechnen. Für das vorliegende ternäre System können wegen der geringen Konzentrationen der beiden schweren Isotope die Anreicherungsfaktoren für diese beiden Isotope etwa unabhängig voneinander betrachtet werden, so daß die Formeln in [40] anwendbar sind. Es gilt dann

$$\log q = 0{,}4343 \cdot \frac{H \cdot L}{K_C + K_D} .$$

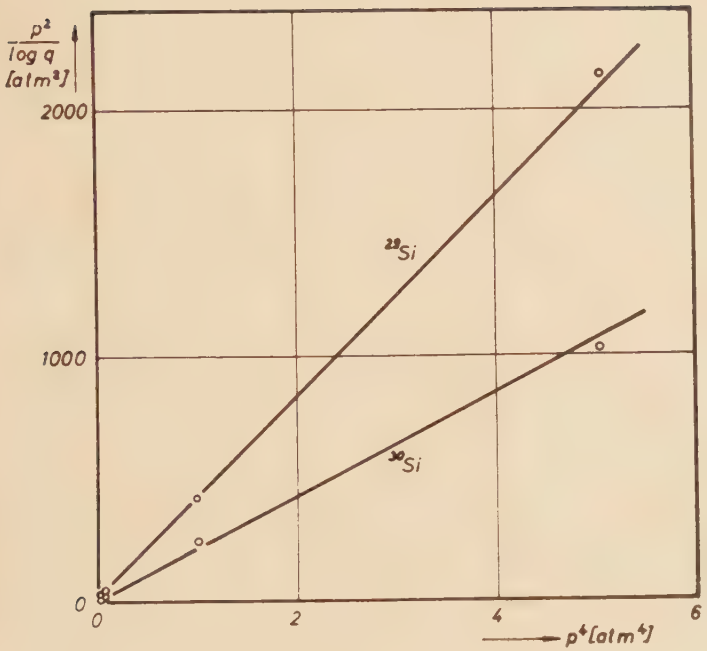


Abb.27 Anreicherungsfaktoren im Trennrohr im stationären Zustand ohne Entnahme. Auftragung zur Ermittlung der Konstanten a und b nach JONES und FURRY.

mit

$$H = \frac{\alpha_t \cdot \varrho^2 \cdot g \cdot w^3 \cdot B}{96\,\eta} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}}\right)^2 ,$$

$$K_C = \frac{\varrho^3 \cdot g^2 \cdot w^7 \cdot B}{2304 \cdot \eta^2 \cdot D_s} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}}\right)^2 ,$$

$$K_D = 2\,w \cdot B \cdot \varrho \cdot D_s .$$

Darin ist

α_t = Thermodiffusionskonstante
ϱ = Dichte
g = Erdbeschleunigung
$2w$ = Spaltweite
B = mittlerer Spaltumfang
η = Zähigkeit
D_s = Selbstdiffusionskoeffizient
$\overline{T}$ = mittlere Temperatur
ΔT = Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Wand
L = Länge des Trennrohres.

Die drei Größen H, K_C und K_D sind ein Maß für den Transport der anzureichernden Komponente durch Thermodiffusion und Diffusion in Richtung des Temperaturgradienten (H), Konvektion (K_C) und Diffusion in senkrechter Richtung (K_D). Für die beiden Isotope ^{29}Si und ^{30}Si unterscheiden sich nur die Werte von H, da nur H von der Thermodiffusionskonstanten α_t abhängt. Zur Berechnung von H, K_C und K_D müssen außer den Parametern des Trennrohres (w, B, L, $\overline{T}$, ΔT) die Eigenschaften des Arbeitsgases bekannt sein (α_t, ϱ, D_s, η). Über die Transportkoeffizienten α_t, D_s und η von Methylsilan sind in der Literatur keinerlei Angaben zu finden. Es wurde deshalb in einer einfachen Strömungsapparatur die Zähigkeit von Methylsilan durch Vergleich mit Stickstoff bestimmt. Die Zähigkeit von Stickstoff wurde Tabellen bei HIRSCHFELDER [45] entnommen.

ϑ [°C]	23,5	50,1	85,6
η [10^{-6}Poise]	90,2	98,0	109,3

Tab.10 Zähigkeit von Methylsilan.

Nach den bei HIRSCHFELDER [45] angegebenen Formeln und

Tabellen wurden aus diesen Daten die Konstanten eines LENNARD-JONES-Potentials bestimmt. Es ist

$$\frac{\varepsilon}{k} = 350°K, \qquad \sigma = 4{,}48\ Å.$$

Dabei ist das Potential

$$\varphi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right].$$

Es ist zu beachten, daß das kugelsymmetrische LENNARD-JONES-Potential an sich für Methylsilan nicht sehr gut geeignet ist. Berücksichtigt man das Dipolmoment von Methylsilan, $\mu = 0{,}73$ Debye [46], so kann man als nächste Näherung ein über die Orientierungen der Dipole gemitteltes STOCKMAYER-Potential benutzen [45],

$$\varphi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] - \frac{2\mu^2}{r^3}.$$

Die mit diesem Potential nach den Tabellen in [45] berechneten Werte weichen aber so wenig von den mit dem LENNARD-JONES-Potential berechneten Werten ab, daß für die weiteren Rechnungen letztere zugrunde gelegt wurden.

Mit den oben angegebenen Potentialkonstanten wurden nach [45] die Koeffizienten α_t, D_s und η bei der mittleren Temperatur $\overline{T} = 400°K$ im Trennrohr berechnet. Die Ergebnisse sind

$$\eta = 124 \cdot 10^{-6}\ \text{Poise}$$
$$D_s = 0{,}117/p\ \ \text{cm}^2/\text{s} \qquad p = \text{Druck in atm}$$
$$\alpha_t/\alpha_t^* = 0{,}066.$$

Dabei ist α_t^* der Thermodiffusionsfaktor in einem Gemisch, dessen Moleküle sich wie starre Kugeln verhalten. Nach [45] ist

$$\alpha_t^* = \frac{105}{118} \cdot \frac{M_3 - M_1}{M_3 + M_1}.$$

M_3 bzw. M_1 sind dabei die Molmassen des schweren bzw. des leichten Isotops.

Für das System $^{28}SiH_3CH_3$ - $^{30}SiH_3CH_3$ ist daher bei $\overline{T}$ = 400°K

$$\alpha_t = 0{,}00125.$$

Die Dichte ϱ von Methylsilan bei 400°K läßt sich mit genügender Genauigkeit aus dem idealen Gasgesetz bestimmen,

$$\varrho = 1{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot p \quad g/cm^3 \qquad p = \text{Druck in atm.}$$

Aus den so bestimmten Eigenschaften von Methylsilan und den Parametern des Trennrohres

$$\begin{aligned} B &= 12 \text{ cm} \\ 2w &= 0{,}35 \text{ cm} \\ L &= 100 \text{ cm} \\ \overline{T} &= 400°K \\ \Delta T &= 220°K \end{aligned}$$

lassen sich die Größen H, K_C und K_D bestimmen:

$$\begin{aligned} H &= 0{,}333 \cdot 10^{-5} \cdot p^2 \quad g/s \qquad p = \text{Druck in atm} \\ K_C &= 9{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot p^4 \quad g \cdot cm/s \qquad p = \text{Druck in atm} \\ K_D &= 0{,}69 \cdot 10^{-3} \quad g \cdot cm/s. \end{aligned}$$

Damit wird

$$\log q_{3ber} = \frac{0{,}209 \cdot p^2}{1 + 13{,}2 \cdot p^4} \qquad p = \text{Druck in atm.}$$

Zum Vergleich die experimentell bestimmten Werte:

$$\log q_{3exp} = \frac{0{,}0953 \cdot p^2}{1 + 20{,}1 \cdot p^4} \qquad p = \text{Druck in atm.}$$

Die Diskrepanz hat vermutlich zwei verschiedene Ursachen:
1) Im Nenner ist zusätzlich zu den beiden Termen K_C und K_D nach[40] noch ein Term K_P zu berücksichtigen, der von parasitären Strömungen infolge kleiner Unsymmetrien des Trennrohres herrührt. Dieser Term ist nach [40] ebenfalls proportional zu p^4, ist also experimentell nicht von K_C zu unterscheiden. Aus der Differenz der Koeffizienten von p^4 in den beiden Ausdrücken für q_{ber} und q_{exp} ergibt sich

$$K_P = 0{,}52 \, K_C.$$

2) Der Unterschied der Zähler hat wahrscheinlich einen anderen Grund. Bei der Berechnung von H wurde der mittlere Wert von α_t bei der Temperatur $\overline{T}$ eingesetzt. Bei einer Temperatur von etwa 325°K tritt aber für das LENNARD-JONES-Potential mit ε/k = 350°K eine Vorzeichenumkehr des Thermodiffusionsfaktors ein [45]. Die Temperatur der kalten Wand betrug T_1 = 290°K, lag also unterhalb der Umkehrtemperatur. Die wirksame Temperaturdifferenz war daher geringer als die gemessene. Aus [45] läßt sich die Temperatur bestimmen, bei der für das LENNARD-JONES-Potential der Thermodiffusionsfaktor etwa entgegengesetzt gleich dem Wert bei der Temperatur der kalten Wand ist. Diese Temperatur ist etwa zur Ermittlung der wirksamen Temperaturdifferenz einzusetzen. Es ergibt sich $(\Delta T/\overline{T})_{wirk} \approx 0{,}7 \cdot (\Delta T/\overline{T})_{gem}$. Da $\Delta T/\overline{T}$ quadratisch in H eingeht, ist also $H_{eff} \approx 0{,}5 \cdot H_{ber}$ zu erwarten, in guter Übereinstimmung mit den Experimenten, die $H_{eff} = 0{,}45 \cdot H_{ber}$ ergaben. Auch in der Formel für K_C tritt $\Delta T/\overline{T}$ auf. Hier darf aber nicht korrigiert werden, da für die Konvektionsgeschwindigkeit immer die gesamte vorhandene Temperaturdifferenz maßgebend ist.

4.5 Berechnung einer großen Trennrohranlage

Aus den Daten, die mit dem kurzen Trennrohr von 1 m Länge gewonnen wurden, läßt sich eine größere Anlage berechnen. Die folgenden Berechnungen stützen sich im wesentlichen auf die ausführliche theoretische Arbeit von JONES und FURRY [40], außerdem wird Gebrauch von der COHENschen Theorie [35] der Kaskaden gemacht.

Zunächst ist die günstigste Spaltweite 2w zu bestimmen (4.31). Die für eine bestimmte Anreicherung erforderliche Trennrohrlänge L und die optimale Betriebsweise lassen sich dann nach [35] und [40] ermitteln (4.32).

4.31 Bestimmung der optimalen Spaltweite

Nach JONES und FURRY [40] (s.4.2) ist der Anreicherungsfaktor q in einem Trennrohr ohne Entnahme gegeben durch

$$\ln q = \frac{H \cdot L}{K_C + K_P + K_D}$$

Die Bedeutung von H, K_C, K_P und K_D ist in 4.2 erläutert. Die für eine bestimmte Anreicherung erforderliche Trennrohrlänge L wird am kleinsten, wenn die Größe

$$A = \frac{H}{2K} = \frac{H}{2(K_C + K_P + K_D)}$$

ein Maximum hat. A hängt nach [40] (s. 4.2) von der Spaltweite 2w und vom Betriebsdruck p ab. Für p = 1 atm ist A in Abhängigkeit von der Spaltweite in Abb.28 dargestellt (für ^{30}Si). Die übrigen Trennrohrparameter sind die gleichen wie in 4.2. Bei der Berechnung von H ist berücksichtigt worden, daß nach den experimentellen Ergebnissen (s. 4.2) $H_{eff} = 0{,}45 \cdot H_{ber}$ ist. Außerdem ist $K_P = 0{,}5 \cdot K_C$ gesetzt worden. Nach Abb.28 liegt das Maximum von A an der Stelle

$$2w = 1{,}88 \text{ mm}$$
$$A_{max} = 2{,}26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Die für eine bestimmte Mengenleistung P mit vorgegebener Anreicherung erforderliche Gesamtrohrlänge $L^* = \nu \cdot L$ (L = Länge der einzelnen Rohre, ν = Zahl der parallel betriebenen Rohre) ist nach [40] proportional zu K/H^2, wobei $K = K_C + K_P + K_D$. Der Bauaufwand und die Betriebskosten sind beide etwa proportional zu L^*, werden also für gegebene Mengenleistung P am kleinsten, wenn H^2/K ein Maximum hat. In Abb.28 ist außer A auch H^2/K in Abhängigkeit von w aufgetragen. Das Maximum liegt bei

$$2w = 2{,}74 \text{ mm}$$
$$(H^2/K)_{max} = 1{,}78 \cdot 10^{-10} \text{ g/cm} \cdot \text{s}.$$

Welcher Wert für die Spaltweite 2w zu wählen ist, hängt

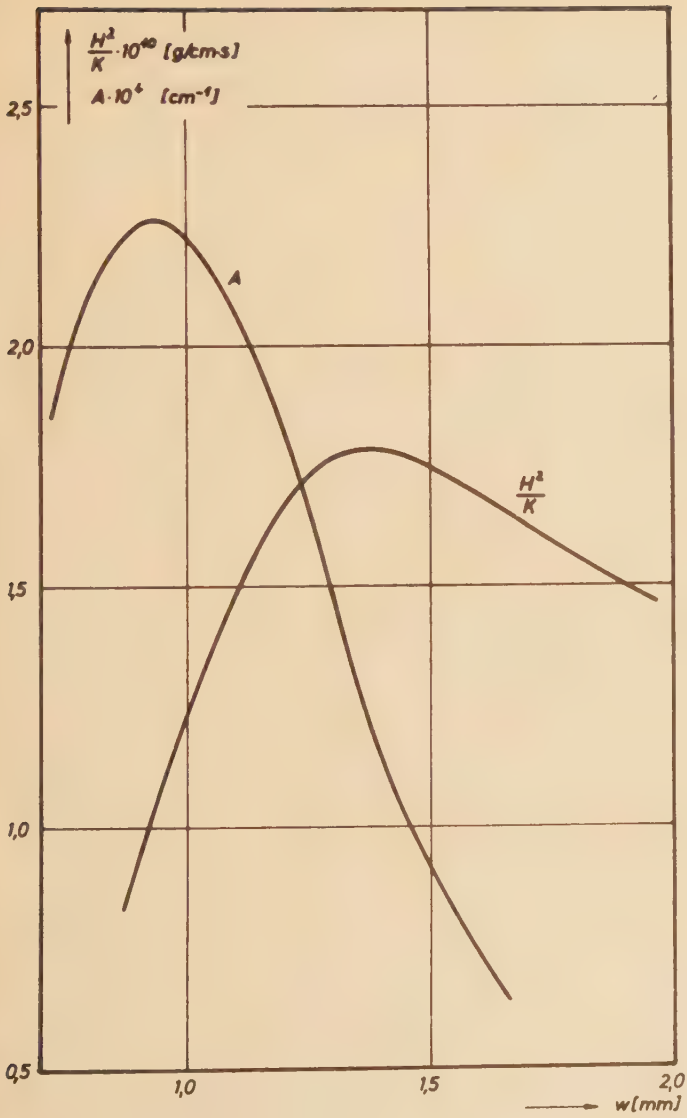


Abb.28 Diagramm zur Ermittlung der optimalen Spaltweite für ein Trennrohr zur Anreicherung der schweren Siliziumisotope (nach JONES und FURRY [40])

von den Anforderungen ab: Ist man an größeren Mengen angereicherter Substanz interessiert, benötigt man auf jeden Fall mehrere Trennrohre parallel. Es ist dann zweckmäßig, die größere Spaltweite von 2,74 mm zu wählen, die H^2/K zum Maximum macht. Die zugehörigen Werte von A und H sind

$$A = 1{,}22 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$$
$$H = 7{,}24 \cdot 10^{-7}\ g/s. \qquad \text{bei } 2w = 2{,}74\ mm$$

Ist man andererseits nur an geringen Mengen interessiert, die auf jeden Fall mit einem Trennrohr zu erreichen sind, wählt man den kleineren Wert für die Spaltweite 2w = 1,88 mm. Man erreicht dann den gewünschten Anreicherungsfaktor mit der kleinsten Trennrohrlänge L. Die zugehörigen Werte von H^2/K und H sind

$$H^2/K = 1{,}035 \cdot 10^{-10}\ g/cm \cdot s$$
$$H = 2{,}29 \cdot 10^{-7}\ g/s. \qquad \text{bei } 2w = 1{,}88\ mm$$

Durch Erhöhung des Betriebsdruckes läßt sich nach JONES und FURRY [40] der Maximalwert von A noch weiter erhöhen. Der Maximalwert von H^2/K hängt dagegen nicht vom Druck ab. Die bei höheren Drucken erforderlichen Spaltweiten werden allerdings immer geringer, so daß dann Schwierigkeiten beim Bau der Trennrohre wegen der erforderlichen guten Zentrierung zu erwarten sind.

4.32 Bestimmung der optimalen Betriebsweise

4.321 Einstufige Anlage

Zur Bestimmung der optimalen Betriebsweise einer Trennrohranlage kann man genauso vorgehen wie in 3.32 bei der Optimierung einer Destillationsanlage. Nach COHEN [35] und JONES und FURRY [40] gelten nämlich für ein Trennrohr die gleichen Beziehungen wie für eine Destillationskolonne, wenn man die Größen nach Tab.11 einander zuordnet.

Destillation	Trennrohr
$D\cdot(\alpha-1)$	H
$D\cdot HETP$	K
$\varepsilon = (\alpha-1)/2\cdot HETP$	$A = H/2K$
$\psi = P/D\cdot(\alpha-1)$	$\psi = P/H$

Tab.11 Zuordnung der Betriebsparameter bei der Destillation und beim Trennrohr.

Alle übrigen Größen wie L, x^p, x^s und dgl. behalten die gleiche Bedeutung. Die Frage nach der optimalen Betriebsweise für eine einstufige Anlage zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte des natürlichen Vorkommens ist damit bereits in 3.321 gelöst. Es ist

$$\psi = 0{,}75$$
$$2AL/\psi = 1{,}58$$
$$2AL = 1{,}19.$$

Für die beiden in 4.31 bestimmten Werte der Spaltweite 2w sind die in Tab.12 zusammengestellten Werte für die Trennrohrlänge L und die Entnahmegeschwindigkeit P zu wählen.

		Maximum von A	Maximum von H^2/K
2w	[mm]	1,88	2,74
H	[g/s]	$2{,}29\cdot10^{-7}$	$7{,}24\cdot10^{-7}$
A	[cm^{-1}]	$0{,}226\cdot10^{-3}$	$0{,}122\cdot10^{-3}$
H^2/K	[g/cm·s]	$1{,}035\cdot10^{-10}$	$1{,}78\cdot10^{-10}$
L	[m]	26,3	48,8
P	[g/Jahr]	5,5	17
P/L	[g/m.d]	$0{,}57\cdot10^{-3}$	$0{,}96\cdot10^{-3}$

Tab.12 Optimale Betriebsweise eines Trennrohres zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte für zwei verschiedene Spaltweiten 2w (s.4.31).

In Tab.12 ist außerdem das Verhältnis von Entnahmegeschwindigkeit P zu Trennrohrlänge L für die beiden Fälle angegeben. Man sieht, daß für die größere Spaltweite, die H^2/K zum Maximum macht, das Verhältnis P/L etwa um das 1,7fache größer ist als für die Spaltweite, die A zum Maximum macht. Das entspricht den Überlegungen in 4.31.

Im Probetrennrohr war bei der Spaltweite 2w = 3,5 mm eine Heizleistung $\dot{Q}/L$ = 0,6 kW/m erforderlich. Bei anderen Spaltweiten 2w ändert sich die Heizleistung pro Längeneinheit etwa umgekehrt proportional zu 2w. Damit werden die gesamten Heizleistungen für die oben berechneten Anlagen

2w = 1,88 mm: $\dot{Q}$ = 29,3 kW, $\dot{Q}/P = 45{,}5 \cdot 10^{-3}$ kWh/g
2w = 2,74 mm: $\dot{Q}$ = 37,4 kW, $\dot{Q}/P = 19{,}2 \cdot 10^{-3}$ kWh/g.

Auch in der Energiebilanz ist also eine Anlage mit der größeren Spaltweite der anderen mit der minimalen Trennrohrlänge weit überlegen.

Die Einstellzeit der Anlage läßt sich nach den Überlegungen in 3.321 abschätzen, wenn man die Betriebsparameter bei der Destillation und beim Trennrohr nach obiger Tabelle richtig einander zuordnet. Der Betriebsinhalt h eines Trennrohres ist leicht anzugeben; er ist gleich der Gasmenge, die im Ringspalt von 1 cm Länge enthalten ist. Es ist also $h = 2B \cdot \varrho \cdot w$. Für die beiden Werte von 2w ist

2w = 1,88 mm: $h = 2{,}88 \cdot 10^{-3}$ g/cm
2w = 2,74 mm: $h = 4{,}23 \cdot 10^{-3}$ g/cm.

Nach 3.321 ist die Einstellzeit

$$t_E = h \cdot L \cdot (q-1)/H.$$

Für die beiden Anlagen nach Tab.12 ergibt sich übereinstimmend etwa

$$t_E = 350 \text{ Tage}.$$

4.322 Mehrstufige Kaskade

Für größere Mengenleistungen, die sich mit einem Trennrohr nicht mehr erreichen lassen, kann man einfach mehrere Anlagen der in 4.321 berechneten Art parallel betreiben. Sinnvoller ist es allerdings, die Anlage dann als mehrstufige Kaskade aufzubauen, d.h. die Zahl der parallel betriebenen Rohre nimmt von Stufe zu Stufe mit zunehmender Anreicherung ab[35,40]. Zur Erreichung größerer Mengenleistungen ist es nach den Überlegungen in 4.31 auf jeden Fall günstig, das Trennrohr so zu betreiben, daß H^2/K ein Maximum wird. Nur dieser Fall soll daher im folgenden behandelt werden. Es ist also mit den Werten für 2w = 2,74 mm zu rechnen.

Für eine vierstufige Kaskade sind die optimalen Werte für Ψ_s und x^s in 3.322 für die Destillation berechnet. Sie lassen sich ohne weiteres auf das Trennrohr übertragen. Die Länge einer Stufe ist $L_s = (\ln q_s)/A = 0{,}175/A$. Nach Tab.12 ist daher

$$L_s = 14{,}3 \text{ m}.$$

Die Zahl der parallel zu betreibenden Rohre in der Stufe s ist gegeben durch

$$\nu_s = P/H \cdot \Psi_s .$$

($H \cdot \Psi_s$ ist die Mengenleistung, die sich mit einem Rohr in der Stufe s erreichen läßt; für die Mengenleistung P ist also ein entsprechendes Vielfaches erforderlich.) Wählt man $\nu_4 = 1$, so ergeben sich die Werte der Tab.13.

Für eine praktische Ausführung müssen die Zahlen der parallel betriebenen Rohre ν_s ganze Zahlen sein. Die in Tab.13 angegebenen optimalen Werte lassen sich also nicht verwirklichen, da die Ψ_s dann natürlich etwas andere Werte annehmen. Auch die Längen L_s werden dann von Stufe zu Stufe andere werden. Die Tab.14 gibt die Betriebsparameter

Stufennummer s	1	2	3	4
x^s	0,031	0,0369	0,0440	0,0523
Ψ_s	0,59	0,90	1,60	4,20
ν_s	7,1	4,7	2,6	1

Tab.13 Betriebsparameter einer vierstufigen Trennrohrkaskade zur Anreicherung von ^{30}Si, auf das Doppelte, optimale Betriebsweise nach der Theorie.

Stufennummer s	1	2	3	4
x^s	0,031	0,0369	0,0440	0,0523
ν_s	8	4	2	1
Ψ_s	0,40	0,80	1,60	3,20
L_s [m]	10,7	13,0	14,3	10,9

Tab.14 Betriebsparameter einer vierstufigen Trennrohrkaskade zur Anreicherung von ^{30}Si auf das Doppelte, praktisch ausführbarer Fall.

für eine praktisch ausführbare Anlage. Mit dieser Anlage ist eine Mengenleistung von $P = \nu_4 \cdot H$ zu erreichen,

$$P = 0{,}21 \text{ g/d} = 75 \text{ g/Jahr}.$$

Für diese Mengenleistung erfordert die Anlage eine totale Trennrohrlänge von

$$L^* = \sum_{s=1}^{4} \nu_s L_s = 177 \text{ m}.$$

Das Verhältnis P/L^* entspricht der Größe P/L bei der einstufigen Anlage. Es ist

$$P/L^* = 1{,}16 \cdot 10^{-3} \text{ g/m} \cdot \text{d}.$$

Für die einstufige Anlage ist P/L = 0,96 g/m·d. Die vierstufige Anlage weist also eine größere Mengenleistung bei gleicher Trennrohrlänge auf als die einstufige. Die erforderliche Heizleistung ist

$$\dot{Q} = 140 \text{ kW}, \qquad \dot{Q}/P = 16 \cdot 10^3 \text{ kWh/g}.$$

Auch die Energiebilanz ist also günstiger als für die einstufige Anlage.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche zur Trennung der natürlich vorkommenden Siliziumisotope ^{28}Si, ^{29}Si und ^{30}Si durch Tieftemperatur-Destillation von Methylsilan und durch Thermodiffusion in Methylsilan berichtet. Der Bau der verwendeten automatischen Tieftemperatur-Destillationskolonnen und eines Trennrohres wird beschrieben.

Die Destillationsversuche wurden nach der COHENschen Theorie der Isotopentrennung [35] ausgewertet. Danach haben die beiden Destillationskolonnen folgende Bodenzahlen

kleine Testkolonne: $n = 42$, $HETP = 2{,}4$ cm,
große Trennanlage: $n = 130$, $HETP = 2{,}8$ cm.

Die Trennfaktoren sind

$^{28}Si - {}^{30}Si$: $\alpha_3 = 1{,}00065$,
$^{28}Si - {}^{29}Si$: $\alpha_2 = 1{,}00032$.

Die schweren Isotope werden in der Dampfphase angereichert.

Die Ergebnisse der Messungen am Trennrohr sind in Übereinstimmung mit der Theorie von JONES und FURRY [40]. Die zur Auswertung benötigten Werte für die Transportkoeffizienten von Methylsilan bei der mittleren Temperatur im Trennrohr wurden unter Annahme eines LENNARD-JONES-Potentials für die zwischenmolekulare wechselwirkung aus gemessenen Werten der Zähigkeit berechnet.

Mit den aus den Untersuchungen gewonnenen experimentellen Daten wurden für die Destillation und für die Thermodiffusion die Betriebsparameter größerer Trennanlagen berechnet, mit denen die Konzentration des Isotops ^{30}Si auf das Doppelte erhöht werden kann.

Zur Reinheitsbestimmung des für die Untersuchungen verwendeten Methylsilan wurde eine automatische Apparatur zur Reinheitskontrolle durch thermische Analyse nach der

Filmmethode gebaut. Die Apparatur ermöglicht Messungen an allen Substanzen mit einem Schmelzpunkt zwischen Zimmertemperatur und -200°C. Es können sowohl Gase als auch Flüssigkeiten untersucht werden.

6 Abkürzungen und Formelzeichen

a,b Konstanten in der Theorie des Trennrohres

B mittlerer Spaltumfang im Trennrohr, [cm]

$C_s = 5{,}76\ W/m^2(°K)^4$ Emissionsvermögen des schwarzen Körpers

D Durchsatz in der Destillationskolonne, [cm^3/h]

D_s Selbstdiffusionskoeffizient, [cm^2/s]

f Bruchteil der Substanz, der geschmolzen ist (thermische Analyse)

F Austauschmengen zwischen den einzelnen Stufen bei der mehrstufigen RAYLEIGH-Destillation, [cm^3]

g Erdbeschleunigung

H Transport in Richtung des Temperaturgradienten im Trennrohr, [g/s]

HETP Höhe eines theoretischen Bodens, [cm]

ΔH_f Schmelzwärme, [J/Mol]

h Betriebsinhalt pro Längeneinheit, [g/cm]

I elektrischer Strom, [A]

K_C, K_D, K_P Transportgrößen in senkrechter Richtung im Trennrohr, [g·cm/s]

L Länge einer Trennanlage, [cm]

ln natürlicher Logarithmus

log dekadischer Logarithmus

M Menge der Substanz im Vorratsgefäß, [cm^3]

n Zahl der theoretischen Böden

P Entnahmegeschwindigkeit des Produktes bei einer Trennanlage, [cm^3/h]

p Druck, [Torr, atm]

Q Wärmemenge, [J]

q Anreicherungsfaktor

R elektrischer Widerstand, [ ]

$R = 8{,}31$ J/Mol·grd Gaskonstante

$r = P/D$ reziprokes Rückflußverhältnis

T absolute Temperatur, [°K]

t Zeit, [s]

V elektrische Spannung, [V]

$2w$ Spaltweite im Trennrohr, [cm]

x Molenbruch

α_t Thermodiffusionskonstante

α Trennfaktor bei der Destillation

β Anreicherungsfaktor einer Stufe bei der RAYLEIGH-Destillation

$\delta = \alpha - 1$ Trennparameter

ε Emissionsverhältnis

η Zähigkeit, [P]

λ Wärmeleitfähigkeit, [W/cm·grd]

μ elektrisches Dipolmoment, [Debye]

ν Zahl der parallel betriebenen Trennrohre in einer Stufe

$\psi = P/D \cdot (\alpha - 1)$ reduzierte Entnahmegeschwindigkeit nach COHEN

ϱ Dichte, [g/cm^3]

Θ Verhältnis des Rückstandes zur Ausgangsmenge bei der RAYLEIGH-Destillation

ϑ Celsiustemperatur, [°C]

τ Transport der anzureichernden Substanz in einer Trennanlage, [g/s]

Indices:

$\bullet$ reiner Stoff

1 ^{28}Si

2 ^{29}Si

3 ^{30}Si

o oberes Ende der Trennanlage

u unteres Ende der Trennanlage

s Stufennummer bei mehrstufigen Trennanlagen

p Produkt einer Trennanlage

f Zulauf einer Trennanlage

' angereicherte Phase

" abgereicherte Phase

7 Literaturverzeichnis

1 LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I,5, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952

2 M. LINDNER, Phys. Rev. 91, 642 (1953)

3 E. L. ROBINSON und O. E. JOHNSON, Phys. Rev. 120, 1321 (1960)

4 C. P. KEIM, J. Appl. Phys. 24, 1255 (1953)

5 V. Yu. ORLOV und N.M. ZHAVORONKOV, J. Appl. Chem. USSR 29, 1047 (1956) (engl. Übersetzung)

6 G. G. DEVYATIKH, G. K. BORISOV und A. M. PAVLOV, Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect. 138, 416 (1961) (engl. Übersetzung)

7 G. G. DEVYATIKH und G. K. BORISOV, J. phys. Chem. USSR 37, 1985 (1963)

8 LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II,4, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961

9 W. M. SMIT, Dissertation, Amsterdam 1946

10 W. M. SMIT, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 75, 1309 (1956)

11 W. M. SMIT und G. KATEMAN, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 17, 161 (1957)

12 H. RÖCK, Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe, Darmstadt 1957

13 W. M. SMIT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 779 (1962)

14 W. P. WHITE, J. physic. Chem. 24, 393 (1920)

15 S. V. R. MASTRANGELO und R. W. DORNTE, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6200 (1955)

16 H. F. van WIJK und W. M. SMIT, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 23, 545 (1960)

17 H. F. van WIJK und W. M. SMIT, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 24, 41 (1961)

18 J. H. BADLEY, J. physic. Chem. 63, 1991 (1959)

19 S. R. GUNN, Analytic. Chem. 34, 1292 (1962)

20 R. BRUNKEN, Z. physik. Chem. Neue Folge [Frankfurt] 39, 160 (1963)
21 W. KÖHLER, Dissertation, Göttingen 1964
22 F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Stuttgart 1956
23 J. NÖLTING, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 172 (1963)
24 E. LEHRER und E. KUSS, Z. physik. Chem. A 163, 73 (1933)
25 E. SCHUMACHER, H. MOLLET und K. CLUSIUS, Helv. chim. Acta 33, 2117 (1950)
26 H. BIRKENFELD, G. HAASE und H. ZAHN, Massenspektrometrische Isotopenanalyse, Berlin 1962
27 R. BRUNKEN und W. JOST, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. (1962) Nr. 4, 123
28 GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, Silizium, Teil B, Weinheim/Bergstraße 1959
29 H. GAUSE, Diplomarbeit, Göttingen 1963
30 W. KUHN, Helv. chim. Acta 29, 26 (1946)
31 J. MÜHLENPFORT, T. GAGUA, G. SIEVERT und K. ZÜHLKE in: Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, ed. J. Kistemaker, J. Bigeleisen und A. O. C. Nier, Amsterdam 1958
32 K. CLUSIUS, K. SCHLEICH und M. VECCHI, Helv. chim. Acta 44, 343 (1961)
33 VDI-Wärmeatlas, Düsseldorf 1954
34 A. WEISSBERGER ed., Technique of Organic Chemistry, Vol. IV Distillation, New York 1951
35 K. COHEN, The Theory of Isotope Separation as Applied to the Large Scale Production of U^{235}, New York 1951
36 K. COHEN, J. Chem. Phys. 8, 588 (1940)
37 I. DOSTROVSKY, J. GILLIS und D. R. LLEWELLYN, Separation of Isotopes by Fractional Distillation, in: L. Farkas Memorial Volume, ed. A. Farkas und E. P. Wigner, Jerusalem 1952
38 W. KUHN, Helv. chim. Acta 35, 1684 (1952)

39 W. KUHN, Helv. chim. Acta 29, 329 (1946)
40 R. C. JONES und W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. 18, 151 (1946)
41 Handbook of Chemistry and Physics, 42. Aufl., New York 1960
42 S. TANNENBAUM, S. KAYE und G. F. LEWENZ, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3753 (1953)
43 W. H. FURRY, R. C. JONES und L. ONSAGER, Phys. Rev. 55, 1083 (1939)
44 K. E. GREW und T. L. IBBS, Thermodiffusion in Gasen, Berlin 1962
45 J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD, The Molecular Theory of Gases and Liquids, New York 1954
46 D. R. LIDE und D. K. COLES, Phys. Rev. [2] 80, 911 (1950)
47 J. W. S. RAYLEIGH, Phil. Mag. [5] 42, 493 (1896)
48 W. KUHN und P. BAERTSCHI, Helv. chim. Acta 29, 692 (1946)

Lebenslauf

Am 21. Juni 1935 wurde ich als viertes Kind des Hauptlehrers Wilhelm Brunken und seiner Frau Elisabeth, geb. Gießelmann, in Schweinebrück (Oldb.) geboren.

Vom Herbst 1941 bis Ostern 1946 besuchte ich die Grundschule in Oldenburg (Oldb.), anschließend den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des dortigen Gymnasiums, den ich Ostern 1955 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Seit Mai 1955 bin ich an der Georg-August-Universität Göttingen immatrikuliert. Zunächst studierte ich drei Semester Mathematik als Hauptfach, ließ mich aber dann auf Physik umschreiben. Im November 1957 legte ich das Diplom-Vorexamen und im Juli 1960 das Diplom-Hauptexamen in Physik ab. Seitdem bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen tätig. Ich hatte während dieser Zeit Gelegenheit, die Untersuchungen für die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost auszuführen.

Xerografie - Druck
Chemoprint OHG
Gießen